

JP-A No. 2003-128956

[Abstract] (To be amended)

[Problem]

To provide a surface treatment method for obtaining aluminum nitride powder having excellent water resistance.

[Means for Resolution]

Provided is the surface treatment method in regard to aluminum nitride comprising the steps of: obtaining aluminum nitride powder; and treating the aluminum nitride powder by a surface modifying agent by either (a) simultaneously grinding and mixing the aluminum nitride powder together and the surface modifying agent or (b) grinding the aluminum nitride powder and, subsequently, mixing the thus-ground aluminum nitride powder with the surface modifying agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128956

(P2003-128956A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 9 C 1/40		C 0 9 C 1/40	4 F 0 7 0
C 0 1 B 21/072		C 0 1 B 21/072	R 4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	A 4 J 0 3 7
3/20	C E Z	3/20	C E Z B
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	

審査請求 有 請求項の数20 O L 外国語出願 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-202759(P2002-202759)

(22) 出願日 平成14年7月11日(2002.7.11)

(31) 優先権主張番号 9 0 1 1 7 0 6 0

(32) 優先日 平成13年7月12日(2001.7.12)

(33) 優先権主張国 台湾 (T W)

(71) 出願人 502250743

國立成功大學

台灣台南市大學路1号

(72) 発明者 鍾 賢龍

台灣台南縣永康市國華街132巷6弄1号

(72) 発明者 宋 健銘

台灣台中縣豐原市成功路242巷12弄3号

(72) 発明者 陳 俊宏

台灣台南縣新營市新進路2段84号

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

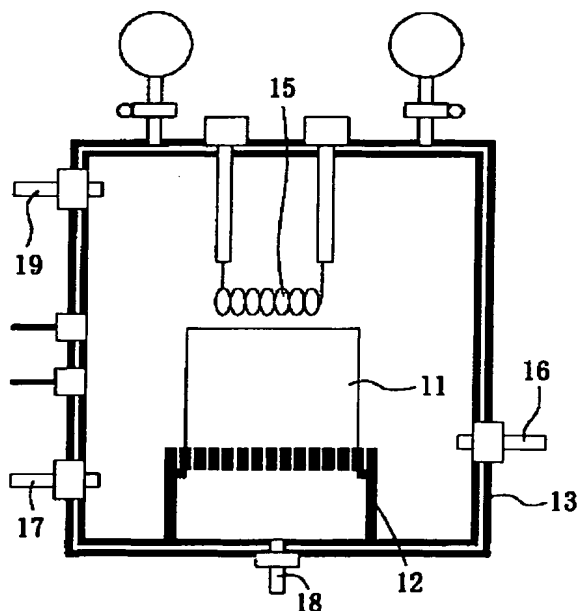
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性窒化アルミニウム粉末を調製するための表面処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた耐水性を有する窒化アルミニウム粉末を得るための表面処理方法を提供する。

【解決手段】窒化アルミニウム粉末を得ること；および (a) 窒化アルミニウム粉末を表面修飾剤と同時に粉碎及び混合すること、または (b) 窒化アルミニウム粉末を粉碎し、そして続いてこれを表面修飾剤と混合することによって窒化アルミニウム粉末を表面修飾剤で処理すること、を含む窒化アルミニウムについての表面処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐水性窒化アルミニウム粉末を製造するための方法であって、窒化アルミニウム粉末を得ること；および（a）該窒化アルミニウム粉末を該表面修飾剤と同時に粉砕及び混合すること、または（b）該窒化アルミニウム粉末を粉砕し、そして続いてこれを該表面修飾剤と混合することによって該窒化アルミニウム粉末を表面修飾剤で処理すること、を含む、方法。

【請求項 2】 工程（a）において、前記窒化アルミニウム粉末を、粉砕媒体を含むボールミル中で前記表面修飾剤と同時に粉砕及び混合する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 工程（b）において、前記窒化アルミニウム粉末を、押出し機またはロールミル中で前記表面修飾剤と混合し、続いて該押出し機またはロールミルから出る生成物を粉砕する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記表面修飾剤が、高炭素数の脂肪酸、ワックス、および樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 前記高炭素数の脂肪酸が、ステアリン酸およびオレイン酸からなる群から選択され、前記ワックスが、ステアリン酸ワックスおよび天然ワックスからなる群から選択され、そして前記樹脂が、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、およびフェノール樹脂からなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記表面修飾剤が、更に、メチルエチルケトン、アセトン、エタノール、エーテル、イソプロパノール、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、および N、N-ジメチルアセトアミドからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】 前記溶媒から前記窒化アルミニウム粉末を分離し、そして分離後、該窒化アルミニウム粉末を乾燥する工程を更に含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記粉砕媒体が、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、および炭化タングステンからなる群から選択される材料から作製される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】 前記表面修飾剤が、樹脂を含み、そして更に、アミン類、酸無水物類、およびフェノール類からなる群から選択される硬化剤を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】 前記表面修飾剤が、樹脂を含み、そして更に、アミン類、イミダゾール類、オルガノホスフィン類、ウレア類、ルイス酸、およびその組み合わせからなる群から選択される促進剤を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】 前記窒化アルミニウム粉末が、前記樹脂および前記硬化剤と混合される前にカップリング剤で処理され、該カップリング剤が、ビニルトリエトキシシ

ラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、およびメルカプトトリメトキシシランからなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 前記窒化アルミニウム粉末が、以下：アルミニウム容器を用意すること；粒子状アルミニウムを該アルミニウム容器内へ配置すること；および窒素雰囲気中で該アルミニウム容器および該粒子状アルミニウムを加熱して、自己伝搬燃焼（self-propagating combustion）を進めること；

【ここで、該アルミニウム容器は窒素との反応を受ける】を含む燃焼合成によって製造される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】 前記アルミニウム容器が、約 0.01 ～ 0.5 mm の壁厚を有する容器壁を有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 前記容器壁が穿孔を備える、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 前記穿孔が、約 0.001 ～ 1.5 mm の孔径を有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】 前記穿孔の総面積が、前記容器壁の総面積の 1 ～ 50 % である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】 窒素が、前記アルミニウム容器を通して該アルミニウム容器の底部末端から上部末端へ通過される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】 窒化アルミニウム粉末が、希釈剤として前記アルミニウム容器へ添加され、該希釈剤が、前記粒子状アルミニウムと該アルミニウム容器の容器壁との間に配置される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】 以下：アルミニウム容器を用意すること；粒子状アルミニウムを該アルミニウム容器内へ配置すること；および窒素雰囲気中で該アルミニウム容器および該粒子状アルミニウムを加熱して、自己伝搬燃焼（self-propagating combustion）を進めること【ここで、該アルミニウム容器は窒素との反応を受ける】；を含む燃焼合成による、窒化アルミニウム粉末の製造方法。

【請求項 20】 前記アルミニウム容器が、約 0.01 ～ 0.5 mm の壁厚を有する容器壁を有する、請求項 19 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】 関連出願の相互参照

この出願は、台湾出願番号 090117060（2001 年 7 月 12 日出願）の優先権を主張する。

## 【0002】 発明の背景

## 1. 発明の分野

本発明は、窒化アルミニウムについての表面処理方法、より詳細には、優れた耐水性（moisture resistance）を有する窒化アルミニウム粉末を得るための窒化アルミ

ニウムについての表面処理方法に関する。

## 【0003】2. 関連技術の説明

窒化アルミニウムは、熱伝導性 (heat conductivity)、電気絶縁性 (electrical insulation)、熱膨張、耐熱ショック性 (heat shock resistance)、および耐蝕性 (corrosion resistance) のような特性に優れた材料である。従って、窒化アルミニウムは、電子支持体、集積回路用のパッキング材料 (packing materials)、電子デバイス用の放熱材 (heat dissipators)、熱伝導性ペースト (heat conductive pastes)、高熱伝導性コンポジット材料 (high heat conductive composite materials)、および溶融塩または金属を受容または処理するための容器のような種々の分野において、広く使用される。しかし、窒化アルミニウムは、湿気 (moisture) に非常に感受性であるので、それは大気中の湿気を吸収してその表面上にヒドロキシル基を形成し易く、これは電子デバイスを腐食させ得る。窒化アルミニウム中の酸素含有量がまたそれによって増加され、これは熱伝導性を低下させる。従って、優れた耐水性を有する修飾された窒化アルミニウム粉末を提供する必要性が存在する。

【0004】窒化アルミニウム粉末を製造するための慣用方法としては、気相反応法、有機金属前駆体法 (organometal precursor method)、還元-窒化物形成法、直接窒化物形成法 (direct nitridation method)、および燃焼合成法が挙げられる。燃焼合成法は、自己伝搬 (self-propagation) 燃焼反応によってセラミック材料を合成するための方法である。その詳細は、米国特許第5,460,794、5,453,407、および5,649,278に開示される。

【0005】燃焼合成法による窒化アルミニウム粉末の合成のカギは、(1) いかにして十分な窒素を提供するか、(2) いかにして溶融凝集 (molten aggregation) からアルミニウム粉末を防止するか、および (3) いかにして完全反応を達成するかにある。窒素ガスが燃焼合成反応の窒素源として使用される場合、反応のための圧力は、1,000 atm を超えるべきである。しかし、このような高圧は、コスト、複雑性ならびに装置および操作者の安全性リスクを増加させるだろう。液体窒素が反応のための窒素源として使用される場合、それはガス状窒素と同一の欠点に悩むだろう。窒素含有固体化合物が、米国特許第5,460,794および米国特許5,453,407において、燃焼合成反応のための窒素源として使用される。窒素含有固体化合物について高圧を使用する必要はないが、窒素含有固体化合物は、自己伝搬燃焼によって反応を行うために、熱分解性化合物であるべきである。反応工程における特別なデザインが、固体窒素含有源を分解してアルミニウム粉末との反応に有用な窒素を生成させるために必要とされる。

【0006】米国特許第5,649,278に開示される方法は、アルミニウムを溶融凝集から防止し、窒素流を維持

し、そして高変換を得ることができる。しかし、供給粉末密度における制限が、原料の選択を制限する。さらに、30重量%を超える不活性希釈剤が、アルミニウムおよび窒化アルミニウムを均質に混合するために必要とされる。これは、更に、コストおよび複雑性を増加させ、そして生産性を低下させる。

【0007】上述のように、窒化アルミニウムの湿気に対する反応性を減少させることが望ましい。窒化アルミニウムに防湿 (moisture-proof) 効果を提供する周知方法としては、溶液コーティング法、化学表面処理法、表面酸化処理法、および高周波プラズマ化学気相堆積 (radio-frequency plasma chemical vapor deposition)

(CVD) 法が挙げられる。溶液コーティング法および高周波プラズマCVDの両方は、窒化アルミニウム粉末の表面上にシリカ層を適用する。2つのタイプの化学表面処理法が存在する。一方は、窒化アルミニウムの表面をステアリン酸でコーティングすることであり、そして他方は、表面処理のためにオレイン酸を使用することである。表面酸化処理法は、酸化物層を使用して湿気から窒化アルミニウム粉末をブロックする。

【0008】溶液コーティング方法は、加水分解触媒を回収する際の困難性、汚染問題、高温酸化プロセスの要件および高コストのような、欠点を有する。典型的に、2つのタイプの化学表面処理法が存在する。一方は、Egashiraら "Chemical Surface Treatments of Aluminum Nitride Powder Suppressing its Reactivity with Water," J. Mater. Sci. Lett., 10, 第994-996頁 (1991) に記載される方法である。他方は、Y. O. Liら "Surface Modification of Aluminum Nitride Powder," J. Mater. Sci. Lett., 15, 第1758-1761頁 (1996) に記載される方法である。前記2つの方法において、溶媒が、数回洗浄される必要があり、そして残存表面修飾剤の除去は時間がかかる。更に、溶媒を回収することは困難である。高周波プラズマ化学気相堆積 (CVD) 法は、高価な装置を必要とする。表面酸化処理法は、酸素量の極端な増加および制御の困難性のような欠点を有し得る。

## 【0009】発明の要旨

従って、本発明の主題は、窒化アルミニウムを表面処理して優れた耐水性を有する修飾された窒化アルミニウム (modified aluminum nitride) を得るための単純かつ高価でない方法を提供することである。

【0010】本発明に従う窒化アルミニウムについての表面処理方法は、以下を含む：窒化アルミニウム粉末を得ること；および (a) 該窒化アルミニウム粉末を該表面修飾剤と同時に粉碎及び混合すること、または (b) 該窒化アルミニウム粉末を粉碎し、そして続いてこれを該表面修飾剤と混合することによって該窒化アルミニウム粉末を表面修飾剤で処理すること。

【0011】本発明の他の特徴および利点は、添付の図面を参照して好ましい実施形態の以下の詳細な説明にお

いて明らかとなるであろう。

#### 【0012】本発明の詳細な説明

本発明において使用される窒化アルミニウム粉末は、Starck, Denka Apio, Advanced Refractory Technologies (ART)、Tokyo Aluminum K. K. などから商業的に入手可能であり、またはアルミニウム容器中で合成することによって製造される。

【0013】アルミニウム容器中で合成することによって窒化アルミニウム粉末を製造するための方法は、以下の工程を含む：

工程 (a) アルミニウム容器の用意：容器の壁は、穿孔有り (perforated) または穿孔無し (non-perforated) でもよい。容器のサイズは、反応物の量に基づいて決定される。容器の形状は重要ではなく、但し、反応物がその中に受容され得る。円筒、楕円形または球形形状を有する容器が好ましい。容器は、1または2つの開口部を備えていてもよく、または容器内に反応物を配置した後に密封されてもよい。2つの開口部を有する容器が使用される場合、容器は、反応物がその中に配置される前に、支持体上に配置され得る。支持体は、穿孔有りでもまたは穿孔無しでもよく、そして以下から選択される材料から製造され得る：グラファイト、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、WCなど。

【0014】さらに、アルミニウム容器は、一体的に形成され得るか、または穿孔有りまたは穿孔無しアルミ箔の単層または多層によって作製され得る。容器の壁厚は、0.01~0.5mm、好ましくは0.02~0.2mmである。壁厚は、以下の条件によって決定される：(1) アルミニウム容器は、反応物がその中に受容された場合に、容器の形状を維持するに十分な機械的強度を備える；(2) 燃焼波 (combustion wave) が反応物の特定のセクションを通過する場合、アルミニウム容器の壁が反応を受けて窒化アルミニウム粉末を生成する。これは、窒素を該セクション内の反応物と反応させ得る。

【0015】アルミニウム容器が穿孔されている場合、穿孔 (perforation) の直径は0.001~1.5mm、好ましくは0.02~1mmの範囲である。穿孔密度 (perforation density) (即ち、容器壁面積に対する穿孔面積の割合) は、1~50%、好ましくは5~30%である。穿孔のサイズおよび密度を決定する条件は、以下の通りである：(1) 十分な量の窒素が、完全反応のために反応物へ流れなければならない；(2) 穿孔有り容器は、反応物がその中に受容された場合にその形状を維持するに十分な機械的強度を有さなければならない；そして(3) 反応物は曝されない。高変換率で窒化アルミニウム粉末を生成するために、本発明において使用されるアルミニウム容器におけるアルミニウム含有率は、好ましくは25重量%を超える。アルミニウム容

器のアルミニウム含有率が高くなるほど、窒化アルミニウムの純度は高くなる。逆に、アルミニウム容器のアルミニウム含有率がより低くなれば、窒化アルミニウム、不純物および窒素含有化合物からなるコンポジット材料 (composite material) が形成される。

【0016】工程 (b) 容器への反応物の添加：反応物は、アルミニウム含有粉末、またはアルミニウム含有粉末と希釈剤、添加物およびアルミ箔の少なくとも1つの混合物を含む。アルミニウム含有粉末は、純粋なアルミニウム粉末、アルミニウム合金、純粋なアルミニウム粉末と他の元素との混合粉末、またはアルミニウムまたはアルミニウム合金のフレークから選択される。アルミニウム含有粉末中のアルミニウム量は、好ましくは25重量%を超える。アルミニウム含量が高くなるほど、得られる窒化アルミニウム粉末の純度は高くなる。希釈剤は、高融点を有するが窒化アルミニウム粉末との反応に不活性である粉末である。不活性希釈剤は、以下の少なくとも1つから選択される：AlN、BN、TiN、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiC、WC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、炭素粉末、ダイヤモンド粉末など。窒化アルミニウムが希釈剤として使用される場合、生成物は窒化アルミニウムである。他の材料が希釈剤として使用される場合、生成物は、窒化アルミニウムおよび希釈剤からなるコンポジット材料である。希釈剤の量は、反応物の総重量に基づいて0~80重量% (好ましくは1~50重量%) である。

【0017】本発明に使用される添加物は、以下の化合物のいずれか1つ、またはその組み合わせから選択される：(i) ハロゲン化アンモニウム (例えば、NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>BrまたはNH<sub>4</sub>I)；および(ii) NH<sub>x</sub>またはハロゲンを含み、そしてアルミニウムの融点 (660℃) よりも低い温度で分解性であるかまたはガス化される化合物。化合物の例としては、尿素 [CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>、炭酸アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、HCOONH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HBr、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2HCl、AlCl<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>が挙げられるが、これらに限定されない。

【0018】添加物の量は、反応物の重量に基づいて0~80重量% (好ましくは1~50重量%) である。工程 (b) において希釈剤、添加物およびアルミ箔を添加する目的は、アルミニウム粉末の溶融凝集 (molten aggregation) を減少させること、そして反応物への窒素流を促進させて反応を進めることである。

【0019】本発明において使用されるアルミ箔は、非緻密化 (non-densified) フレーク形態である。アルミ箔の寸法は、0.1~2mmの範囲である。アルミ箔の厚みは、0.01~0.2mm、好ましくは0.02~0.1mmの範囲である。アルミ箔のアルミの量は、好ましくは25重量%を超える。アルミ箔の量は、反応物

の重量に基づいて0~30重量% (好ましくは0.1~10重量%) である。

【0020】工程(c)窒化アルミニウム粉末の添加：窒化アルミニウム粉末を、反応物とアルミニウム容器の間に配置するか、または穿孔有りアルミニウム管を反応物中に配置する。窒化アルミニウム粉末の層の厚みは、2~20mm、好ましくは3~10mmである。窒化アルミニウム粉末の開口直径 (aperture diameter) は、0.1~10mm、好ましくは1~5mmである。穿孔有りアルミニウム管が本発明で使用される場合、穿孔有りアルミニウム管は、管壁中に複数の孔を有する一体的に形成された管であり得る。あるいは、穿孔有りアルミニウム管は、初めにアルミニウム管を形成しそして次いで管を穿孔することによって作製され得る。穿孔有りアルミニウム管は、単層または複数層のアルミ箔を巻くことによって形成される。アルミニウム管の穿孔は、巻き (winding) の前または後に形成され得る。穿孔有りアルミニウム管の高さは、反応物粉末の高さに基づいて決定される。穿孔有りアルミニウム管が設置されると、アルミニウム管の底部は、アルミニウム容器の底部上に配置され、そしてアルミニウム管の上部末端は、反応物粉末の上部表面から突出している。穿孔有りアルミニウム管が、本発明において窒化アルミニウム粉末を生成するために使用される場合、アルミニウム管の内径は、1mm~アルミニウム容器の内径の半分、好ましくは2~5mmの範囲である。アルミニウム管壁の厚みは、0.01~0.5mm、好ましくは0.05~0.2mmである。管壁厚みは、アルミニウム管が通気し得ないまで周囲の反応物粉末がアルミニウム管をプレスする場合、反応物粉末は完全に燃焼を引き起こされて窒化アルミニウムを生成し得るという条件によって決定される。管壁の穿孔の直径は、0.001~1.5mm、好ましくは0.05~1mmである。管壁の穿孔の密度 (管壁面積に対する穿孔の総面積の割合) は、1~50% (好ましくは5~30%) である。本発明で使用されるアルミニウム管の数は、限定されず、但しアルミニウム管の総断面積 (total sectional area) は、アルミニウム容器の断面積の1~50%である。

【0021】窒化アルミニウム粉末を添加する目的は、アルミニウム容器の底部とアルミニウム含有粉末との間の溶融凝集をさらに減少させるためである。穿孔有りアルミニウム管の設計は、底部から反応物へ上向きに窒素が流れるのを促進するためである。

【0022】工程(d)イニシエーター (initiator) を添加すること：イニシエーターを、反応物上に配置する。イニシエーターは、アルミニウム粉末、あるいは：

- (i) 工程(b)において使用される希釈剤；
- (ii) 工程(b)において使用される添加物；
- (iii) ヨウ素；および
- (iv) 高発熱反応し得る混合物、例えば、Ti+C、

Al+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al+Fe、Ni+Alなど。

からなる群から選択される材料の少なくとも1つによって形成される混合物である。

【0023】上述の群から選択される材料の量は、イニシエーターの重量に基づいて0.01~100重量% (好ましくは、0.05~60重量%) である。イニシエーターの量は、反応物の上部表面上での配置後のイニシエーターの厚みが1~30mm (好ましくは、2~20mm) となるように、選択される。添加物を添加する目的は、反応物の上部表面上でのアルミニウム粉末の溶融凝集を減少させるため、または発火時間を減少させるため、およびアルミニウム含有粉末の溶融凝集を減少させるためである。

【0024】工程(e)窒素雰囲気を形成する：その中に反応物を含むアルミニウム容器を、高融点のセラミックスから作製されるリアクター内の穿孔された底部プレートに配置する。次いで、リアクターを、リアクターの底部へ接続されたパイプを介して窒素でパージする。リアクターは、高圧に耐性である。窒素圧は、0.1~30atm、好ましくは0.5~10atmに調節される。穿孔有りプレートの機能は、リアクターへ入る窒素の速度を増加させて反応速度を増加させることである。

【0025】工程(f)燃焼：アルミニウム粉末は、反応物および/またはイニシエーターの上に配置された加熱コンポーネント (heating component) の加熱によって自己燃焼される (self-combusted)。加熱コンポーネントは、タングステンフィラメント、タングステンシート、グラファイト、炭化ケイ素、ケイ化バリウム、クロメルフィラメント、およびタンタルフィラメントから選択される。あるいは、加熱は、レーザー、赤外照射またはマイクロ波によって行われ得る。反応物の上部表面は、アルミニウム粉末の自己燃焼を行うように、700~1700℃の範囲の温度へ加熱されるべきである。

【0026】工程(g)窒化アルミニウム生成物を合成する：工程(f)からの生成物を冷却し、次いで碎いて粗窒化アルミニウム粉末を形成する。

【0027】このように生成された窒化アルミニウム粉末は、必要に応じて酸で洗浄されるかまたは窒素雰囲気下で600~1400℃の温度で加熱されて、残存アルミニウムを除去し得る。

【0028】このように生成された窒化アルミニウム粉末の表面は、以下の化学処理プロセスのいずれか1つによって処理される：

(A) 粗窒化アルミニウム粉末、表面修飾剤および該表面修飾剤を溶解し得る溶媒をミル中で粉碎してペーストを生じさせ、処理された窒化アルミニウム粉末をペーストから分離し、そして処理された窒化アルミニウム粉末を乾燥させる；

(B) 窒化アルミニウム粉末を粉碎し、粉碎された窒化アルミニウム粉末を、表面修飾剤および該表面修飾剤を

溶解し得る溶媒と攪拌により混合して懸濁液を得、処理された窒化アルミニウム粉末を懸濁液から分離し、そして処理された窒化アルミニウム粉末を乾燥させる；ならびに

(C) 窒化アルミニウム粉末を粉砕し、粉砕された窒化アルミニウム粉末をブレンダー中で表面修飾剤とブレンドしてフレーク (flakes) を得、そしてフレークを更に粉砕する。

【0029】本発明において有用な表面修飾剤としては、疎水基を含み、そして以下から選択される：

(a) 高炭素数の脂肪酸：例えば、ステアリン酸、オレイン酸など；

(b) ワックス：ステアリン酸ワックス、天然ワックスなど；および

(c) 樹脂：例えば、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂など。

【0030】上述の化学処理プロセス (A) が使用される場合、表面修飾剤は、高炭素数の脂肪酸、ワックスまたは樹脂から選択され得る。上述の化学処理プロセス

(B) が使用される場合、表面修飾剤は、ワックスまたは樹脂から選択され得る。上述の化学処理プロセス

(C) が使用される場合、樹脂が、好ましくは表面修飾剤として使用される。樹脂が表面修飾剤のために使用される場合、好適な量のカップリング剤が、反応の間に添加され得、窒化アルミニウム粉末の表面の接着性 (adhesivity) を増強させ、そして窒化アルミニウム粉末と樹脂との界面強度を増加させる。更に、硬化剤および促進剤が、硬化速度を増強させるために、樹脂タイプ表面修飾剤へ反応の間に添加され得る。加熱がまたブレンド工程の間に行われ、樹脂を部分的に硬化させ、そして窒化アルミニウム粉末が樹脂でコーティングされることを確実にする。加熱についての温度は、表面修飾剤および硬化剤に従って変化する。一般的に、加熱温度は、80～200℃の範囲である。例えば、オークレゾールノボラックエポキシ樹脂が表面修飾剤として使用される場合、フェノールノボラックが硬化剤として使用され、そして  $\text{Ph}_3\text{P}$  が促進剤として使用され、加熱温度は100～200℃、好ましくは120～180℃の範囲であり得る。

【0031】本発明に好適な溶媒は、メチルエチルケトン、アセトン、エタノール、エーテル、イソプロパノール、ベンゼン、ジメチルホルムアミド (DMF)、またはN、N-ジメチルアセトアミド (DMAC) から選択される。表面修飾剤の量は、溶媒および表面修飾剤のタイプに従って変化する。上述の化学処理プロセス (A) において、表面修飾剤の量は、表面修飾剤および溶媒の総重量に基づいて2～50重量%である。上述の化学処理プロセス (B) において、表面修飾剤の量は、表面修飾剤および溶媒の総重量に基づいて5～80重量%であ

る。

【0032】本発明において有用なカップリング剤は、ビニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、またはメルカプトトリメトキシシランから選択される。カップリング剤 (即ち、シラン) は、脱イオン水を滴下することによって、加水分解されて加水分解化カップリング剤 (即ち、シラントリオール) を形成する。次いで、加水分解化カップリング剤を窒化アルミニウム粉末へ添加し、そして加水分解化カップリング剤でコーティングされた窒化アルミニウム粉末を、表面修飾剤および溶媒とブレンドする。カップリング剤を、直接添加法 (direct adding method) または溶液法 (solution method) によって適用する。カップリング剤の量は、窒化アルミニウム粉末に対して0.1～8.5重量%である。

【0033】本発明において有用な硬化剤は、アミン類、酸無水物類、またはフェノール類尾から選択される。本発明において有用な促進剤は、アミン類、イミダゾール類、オルガノホスフィン類、尿素類、ルイス酸、またはそれらの組み合わせから選択される。硬化剤の量は、硬化剤および表面修飾剤のタイプに従って変化する、そして好ましくは30～60重量%である。促進剤の量は、硬化剤のタイプに従って変化する、そして一般的に0.1～1重量%である。

【0034】本発明において有用であるミルは、攪拌タイプボールミル (agitation type ball mill) または遊星型ボールミル (planetary type ball mill) から選択される。ミルボールは、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、または炭化タングステンから選択されるセラミックである。ブレンダーは、単軸押出し機 (single-screw extruder)、二軸押出し機、またはローラーミルから選択される。本発明において有用な乾燥方法は、沈殿分離乾燥 (precipitate separation drying)、噴霧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、または流動床濾過乾燥から選択される。

【0035】上述の化学処理プロセス (A)、(B) および (C) は、それぞれ、プロセス (A1)～(A4)、(B1)～(B9) および (C1)～(C4) に更に分類され得、これは以下のように詳細に記載される：

(A1)：商業的に利用可能な窒化アルミニウム粉末、表面修飾剤および該表面修飾剤を溶解し得る溶媒を、直接混合および攪拌する。次いで、処理された窒化アルミニウム粉末を液相から分離し、そして乾燥させて、優れた耐水性を有する窒化アルミニウムを得る。

【0036】(A2)：窒化アルミニウム粉末を、本発明において有用なカップリング剤でコーティングし、そしてコーティングされた窒化アルミニウム粉末を、溶媒および表面修飾剤と混合および攪拌する。次いで、処理さ

れた窒化アルミニウム粉末を、液相から分離し、引き続いて乾燥させ、優れた耐水性を有する修飾化窒化アルミニウムを得る。上述のように、カップリング剤が直接添加法または溶液法によって添加され得る。

【0037】(A3)：窒化アルミニウム粉末、溶媒、表面修飾剤として使用される樹脂、硬化剤、および促進剤が、混合され、加熱され、そして攪拌される。次いで、処理された窒化アルミニウム粉末が液相から分離され、そして乾燥されて、優れた耐水性を有する修飾化窒化アルミニウムを得る。

【0038】(A4)：窒化アルミニウム粉末が予め加水分解されたカップリング剤でコーティングされること以外(A3)と同一。

【0039】(C1)：窒化アルミニウム粉末を樹脂表面修飾剤と混合する。得られた混合物をミル中でブレンダーし、プレート様物質を得、次いでこれを粉砕機で粉砕して、優れた耐水性を有する修飾化窒化アルミニウムを得る。

【0040】(C2)：窒化アルミニウム粉末がブレンダー前に加水分解されたカップリング剤でコーティングされること以外、(C1)と実質的に同一。

【0041】(C3)：硬化剤および促進剤が混合物とのブレンドのためにブレンダーに添加されること以外、(C1)と実質的に同一。

【0042】(C4)：硬化剤および促進剤が混合物とのブレンドのためにブレンダーに添加されること以外、(C2)と実施的に同一。

【0043】プロセス(A1)～(A4)において、粉砕および耐水(anti-moisture)処理が、同時に行われ、そして溶媒が、粉砕および耐水処理の間に添加される。従って、処理された窒化アルミニウム粉末が液相から分離され、次いで乾燥され、発明の優れた耐水性を有する修飾化窒化アルミニウムを得る。溶媒は、プロセス(C1)～(C4)において使用されない。プロセス(C1)～(C4)において、窒化アルミニウム粉末は、表面修飾剤として使用される樹脂と直接ブレンダーにおいてブレンドされてフレークを形成し、これを次いで粉砕する。上述のプロセスにおいて、粉砕および耐水処理は、1工程で達成され、プロセスは単純化され、そのコストは従って減少される。更に、粉砕化窒化アルミニウム粉末と表面修飾剤との間の結合が形成され、その後窒化アルミニウム粉末が空気または湿気と接触するので、このように生成された修飾化窒化アルミニウム粉末は、優れた耐水特性を有する。

【0044】アルミニウム容器中で合成することによって生成された窒化アルミニウム粉末を、上述の化学処理プロセス(B)において使用する。化学処理プロセス(B)は、さらに以下へと分類され得る：

(B1)：アルミニウム容器中で合成することによって生成された窒化アルミニウム粉末が使用されること以外

外、プロセスは実質的にプロセス(A1)と同一である。上述の粗粒(coarse-grain)窒化アルミニウム粉末、溶媒および少なくとも1つの表面修飾剤を混合して混合物を形成する。次いで混合物を粉砕機中で粉砕および攪拌する。処理された窒化アルミニウム粉末を液相から分離し、次いで乾燥させて、優れた耐水特性を有する修飾化窒化アルミニウム粉末を生成する。

【0045】(B2)：アルミニウム容器中で合成することによって生成された粗粒(coarse-grain)窒化アルミニウム粉末が使用されること以外、プロセスは実質的にプロセス(A1)と同一である。粗粒窒化アルミニウム粉末を特定の粒度を有するように粉砕し、そして次いで溶媒および表面修飾剤と攪拌し、続いて分離および乾燥する。窒化アルミニウム粉末の特定のサイズは、引き続いてのプロセッシングに依存して決定される。当該分野において公知の任意の好適な粉砕装置が使用され得る。粉砕装置の非限定的例としては、クラッシャー、ジョークラッシャー、チョッパー、ボールミルおよび衝撃粉砕機(percussion grinder)が挙げられる。粉砕化窒化アルミニウムのサイズは、概して5～100mmである。

【0046】(B3)：アルミニウム容器中で合成することによって生成された粗粒(coarse-grain)窒化アルミニウム粉末が使用されること以外、プロセスは実質的にプロセス(A2)と同一である。

【0047】上述のプロセス(B1)～(B3)において使用される表面修飾剤は、特に限定されず、そして高炭素数の脂肪酸、ワックスおよび樹脂のいずれか1つから選択され得る。

【0048】(B4)：硬化剤および促進剤が反応物に添加されることおよび反応物成分が加熱および攪拌下で混合されること以外、プロセスは実質的にプロセス(B2)と同一である。

【0049】(B5)：硬化剤および促進剤が反応物に添加されることおよび反応物成分が加熱および攪拌下で混合されること以外、プロセスは実質的にプロセス(B3)と同一である。

【0050】(B6)：アルミニウム容器中で合成することによって生成された粗粒(coarse-grain)窒化アルミニウム粉末が特定の粒度を有するように粉砕され、次いで表面修飾剤として役立つ樹脂と混合されること以外、プロセスは実質的にプロセス(C1)と同一である。

【0051】(B7)：粉砕化された窒化アルミニウム粉末がカップリング剤の層でコーティングされ、次いで表面修飾剤とブレンドされること以外、プロセスはプロセス(B6)と同一である。

【0052】(B8)：硬化剤および促進剤が反応物へ添加されること以外、プロセスはプロセス(B6)と同一である。

【0053】(B9)：硬化剤および促進剤が反応物へ



添加されること以外、プロセスはプロセス (B 7) と同一である。

#### 【0054】調製：

アルミニウム容器中での合成による粗窒化アルミニウム粉末の調製

31. 4 cm×16. 2 cm×0. 05 cmのサイズのアルミ箔を、直径50 mmそして長さ20 mmである円筒型の周りに巻き、2つの開口端部を有するアルミニウム容器を形成した。

【0055】図1を参照して、アルミニウム容器11を、グラファイトから作製された穿孔有りプレート12上に配置した。1 mmの平均粒子直径を有する窒化アルミニウム粉末を、アルミニウム容器11の底部に配置し、10 mmの高さまで積み重ねる。フレーク形状の700 gのアルミニウム粉末 (平均粒子直径：40 μm) を、アルミニウム容器に注いだ。25 gの同一のアルミニウム粉末を、25 gの窒化アルミニウム粉末と混合し、イニシエーターとして役立つ混合物を形成し、これを次いでアルミニウム粉末の上部に配置した。イニシエーターの高さは5 mmであった。

【0056】穿孔有りプレート12を共に有するアルミニウム容器11を、耐圧真空リアクター (pressure-resistant vacuum reactor) 13内に配置した。リアクター13を、イニシエーターの上部とタングステンフィラメント15との間の距離が4 mmとなるように調節した。リアクター13を密封し、次いで真空ポンプ16によって0. 1 torrまで減圧した。リアクター13をバルブ17によって約1 atmの窒素圧まで窒素でパージした。減圧およびパージプロセスを3回繰り返し、リアクター13内の窒素圧は3 atmであった。パワー (示されず) をオンにし、そして加熱効率を1200 Wに制御した。リアクター13の底部の下に設置された窒素バルブ18を開き、窒素はバルブ18を介してリアクター13へ流れ、反応物を通過してそしてイニシエーターから流出した。自己燃焼は、約60秒の加熱期間後に生じた。次いでパワーをオフにした。窒素をバルブ18を介して連続的に供給し、そして窒素の流速を50 l/秒に制御した。リアクター13内の圧力を3 atmに維持した。反応時間は約10分であった。

【0057】反応の間、タングステンフィラメント15から生じた熱は、イニシエーターの上部表面からアルミニウム容器11の底部へ向かって伝達し、そして窒素はアルミニウム容器11の底部およびリアクター13の周囲壁を通して反応物へ流れた。タングステンフィラメント15によって生じたる燃焼波が、アルミニウム容器11内の反応物を通して進んだ場合、所望の窒化アルミニウム生成物が後に残った。窒化アルミニウム生成物を、反応が完了した後、約10分間冷却した。リリースバルブ19を開け、リアクター13内の圧力を1 atmへ減少させた。次いでリアクター13を開け、そして窒化ア

ルミニウム生成物をリアクター13から取り出した。

【0058】次いで、このように生成された窒化アルミニウム生成物を、遊星形ミル (planetary mill) (回転速度=400 rpm、粉碎時間=20分、ミルボール (酸化ジルコニウム) の直径=5 mm) を使用して粉碎し、10 μm未満の粒子直径を有する窒化アルミニウム粉末を得た。粉碎された窒化アルミニウム粉末のD<sub>50</sub> (粒度分析器によって測定される) は、5 μmであった。粉碎された窒化アルミニウム粉末を、X線回折によって分析し、窒化アルミニウムの強い特徴的ピークを示した。アルミニウムの特徴的ピークは、観察されなかった。生成された窒化アルミニウム粉末の変換率は、約99. 9%であった。窒素含有率および酸素含有率は、それぞれ33. 2%および0. 8%であると分析された。生成された窒化アルミニウム粉末の表面積 (BET (Brunner-Emmett-Teller法) によって測定される) は、2. 3 m<sup>2</sup>/gであった。

【0059】500 gの生成された窒化アルミニウム粉末およびアセトン中のステアリン酸溶液 (ステアリン酸：アセトンのモル比=1：1) を、その中にマグネチックスターラーを有するビーカー中で3時間攪拌し、懸濁液を得た。懸濁液を吸引によって濾過し、粉末体 (powdery body) を得、次いでこれを85℃の真空乾燥機中で乾燥させ、耐水特性を有する窒化アルミニウム粉末生成物を得た。窒化アルミニウム粉末生成物を、72時間室温で純水中に配置し、そして水のpHは8. 52であると測定された。表面処理されていない窒化アルミニウム粉末を試験のために使用すると、水のpHは10. 06であると判った。増加重量試験 (increased weight test) を85℃の温度および85%の相対湿度の環境中で50時間行った。重量の増加は0. 65重量%であった。粉末状生成物を、透過型電子顕微鏡を使用して観察し、その上のコーティングを示した。従って、窒化アルミニウム粉末生成物が耐水特性を有することが実証される。

【0060】遊星形粉碎機によって粉碎する代りに、粗窒化アルミニウム生成物をクラッシャーで砕き、300 μmの粒子直径を有する窒化アルミニウム粉末を得ても良い。次いで、このように生成された500 gの窒化アルミニウム粉末およびアセトン中2. 5重量%のステアリン酸溶液を、攪拌されたボールミルへ添加する。ミルボールの直径は5 mmである。酸化ジルコニウムミルボールの重量は1700 gであった。粉碎時間は40分であった。粉碎速度は550 rpmであった。窒化アルミニウム粉末を、粉碎後、上記のように濾過しそして乾燥させた。上述の分析方法を行った。D<sub>50</sub>は10 μmであった。pH値は8. 2であった。粉末の増加重量比は0. 6重量%であった。コーティングが粉末上に形成された。従って、窒化アルミニウム粉末生成物が耐水特性を有することが実証される。

【0061】調製1～3：純粋なアルミニウム粉末を調製において使用した。調製において使用されるアルミニウム容器、反応物および窒素圧を、表1に示す。 \*

\* 【0062】

【表1】

表1:

調製 #	アルミニウム容器	反応物の重量および密度	窒素圧 (atm)	変換率 (%)	色
1	穿孔有り, 直径 = 0.05-0.5 mm, 穿孔面積 = 30%	50 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	2	91	灰色, 白色
2	穿孔有り, 直径 = 0.1-1 mm, 穿孔面積 = 30%	100 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	92	灰色, 白色
3	穿孔無し	100 g 0.92 g/cm <sup>3</sup>	5	80	暗灰色
4	穿孔有り, 直径 = 0.1-1 mm, 穿孔面積 = 30%, 穿孔有りアルミニウム管をその中に配置する	200 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	98.2	黄色がかった褐色
5	穿孔有り, 直径 = 0.1-1 mm, 穿孔面積 = 30%, 厚み3mmの窒化アルミニウム粉末層を、反応物とアルミニウム容器壁との間に配置し、穿孔有りアルミニウム管をその中に配置する	200 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	99	黄色がかった褐色

【0063】調製に使用されたアルミニウム粉末は、フレークの形態であった。開口 (Aperture)  $D_{50}$  は約  $40 \mu m$  であった。厚みは  $0.1 \mu m$  であった。純度は99%であった。酸素量は0.5%であった。アルミニウム容器は、円筒形状に形成され、そして開口部を備えていた。容器厚みは0.0254mmであった。反応物をアルミニウム容器に添加した。次いで、その中に反応物を含むアルミニウム容器を、耐高圧の真空化リアクター内に配置し、引き続いて表1に示される操作 (operating) 窒素圧まで窒素でパージした。アルミニウム粉末の上部表面を、燃焼までタングステンフィラメントで加熱した。調製のための熱供給パワーは1800Wであった。発火時間は60～100秒であった。反応時間は3～6分であった。反応時間は、窒素圧力および/または反応物密度に依存して変化する。生成物の酸素含有率は0.8～0.9重量%であった。燃焼生成物を粉砕し、次いでX線回折によって分析し、生成物の主成分が窒化アルミニウムであることが示された。

【0064】調製4および5：純粋なアルミニウム管を反応物として使用した。窒化アルミニウム粉末をアルミ※40

※ニウム管の周りに配置するか、または穿孔有りアルミニウム管をアルミニウム管中に配置した。調製4および5の操作条件は、調製2のそれと実質的に同一であった。調製4において、7つの穿孔有りアルミニウム管を反応物中に配置した。穿孔有りアルミニウム管のそれぞれは、壁厚み0.025mm、直径5mm、開口直径0.05～1mm、そして穿孔面積50%であった。調製5の操作条件は、窒化アルミニウム粉末の層 (厚み3mm) を反応物と容器の底部壁との間に配置したこと以外、調製4のそれと実質的に同一であった。窒化アルミニウム粉末の層の開口直径は0.5～3mmであった。粉砕した生成物を、X線回折によって分析し、生成物の主成分は窒化アルミニウムであることが示された。

【0065】調製6：純粋なアルミニウム粉末を反応物として使用し、そして窒素をアルミニウム容器の底部から供給した。調製についてのアルミニウム容器、反応条件および変換率を表2に示す。

【0066】

【表2】

表2:

調製 #	アルミニウム容器	穿孔されたプレート	反応物の重量および密度	窒素の圧力および流速	変換率 (%)
6	穿孔有り, 厚み: 0.06mm, 直径: 10cm, 高さ: 14 cm	内側へ凹	800 g, 0.53 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 30 l/分	99.5

【0067】この調製において、加熱についてのパワーは2000Wであった。発火時間は60～100秒であった。反応時間は10～15分であった。燃焼後の生成物の色は生成物の周辺に多少白色を含む黄色がかった橙

色であった。生成物をX線回折によって分析し、生成物は窒化アルミニウム粉末であることが示された。生成物の酸素含有率は、0.7～0.8重量%であった。

【0068】調製7～8：希釈剤と共に添加された純粋

なアルミニウム粉末を、反応物として使用した。反応物、反応についての操作条件、生成物の特性、および変換率を表3に示す。

\*【0069】

【表3】

\*

表3:

調製 #	反応物	反応物の重量および密度	窒素の圧力および流速	色	酸素量 (%)	変換率 (%)
7	Al 50 重量% + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50 重量%	700g 0.85 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 80 l/分	白色	19.1	99.2
8	Al 70 重量% + 窒化アルミニウム 30wt%	400 g 0.75 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 0 l/分	黄色がかった白色	0.9	98.7

【0070】調製7に使用されたアルミニウム容器は、穿孔されていないものであり、そしてその厚みは0.05mmであった。窒素を容器の底部から供給した。調製7に使用した穿孔有りプレートは、調製6に使用したそれと同一であった。調製に使用された希釈剤の粒子分布は、以下の通りであった: 窒化アルミニウム: 0.1~2mm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.01~0.5mm, SiC: D<sub>50</sub>~2μm, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: D<sub>50</sub>~3μm。熱供給パワーは1200Wであった。発火時間は20~40秒であった。希釈剤量が高くなるほど、発火時間は短かった。関連する操作条件および反応結果は表3に示される。粉碎された生成物をX線回折によって分析し、生成物が窒化アルミニウムであることが示された。アルミニウムの特徴的ピークは検出されなかった。

10※反応物の周囲に配置し、そして穿孔有りアルミニウム管を反応物中に配置した。窒化アルミニウム層および穿孔有りアルミニウム管の特徴は、調製5におけるそれと同一である。他の操作条件および結果は表3に示される。粉碎された生成物は、窒化アルミニウムであることが示され、そしてその色は黄色がかった白色である。穿孔有りアルミニウム管も窒化アルミニウム層のどちらも調製8において使用しない場合、生成物の色は灰白色またはライトブラウンである。生成物の変換率は減少する(約95%)。

【0072】調製9~10: 添加物と共に添加された純粋なアルミニウム粉末を、反応物として使用する。他の反応物および操作条件を、表4に示す。

【0073】

【表4】

表4:

調製 #	反応物組成 (重量%)	反応物の重量および密度	窒素の圧力および流速	変換率 (%)
9	アルミニウム 99.5 重量% + NH <sub>4</sub> Cl 0.5 重量%	600 g 0.63 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 50 l/分	99.5
10	アルミニウム 99.5 重量% + NH <sub>4</sub> Cl 0.5 重量%	500 g 0.6 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 0 l/分	98.9

【0074】調製9に使用した操作条件は、調製6に使用したものと同一であった。調製6に使用されたものとは異なる操作条件および調製9の結果を、表4に示す。加熱のためのパワーは1200Wであった。発火時間は10~20秒であった。反応時間は5~10分であった。燃焼後の生成物は黄色がかった褐色であった。粉碎された生成物をX線回折によって分析し、生成物が窒化アルミニウムであることが示された。アルミニウムの特徴的ピークは検出されなかった。

★調製10の結果を、表4に示す。調製10における生成物の形態学および色は、調製9におけるものと同一である。窒化アルミニウム層と穿孔有りアルミニウム管のいずれも調製10に使用しない場合、生成物は、X線回折分析によって、未反応アルミニウムを含む。変換率は、それぞれ96.2%および95.0である。

【0076】調製11~12: 純粋なアルミニウム粉末を反応物として使用した。イニシエーターもまた調製に使用した。他の操作条件および結果を表5に示す。

【0075】調製10に使用された操作条件は、調製4に使用されたものと実質的に同一であった。調製4についてのものと異なる調製10についての操作条件および★

【0077】

【表5】

表5:

調製 #	イニシエーター組成	イニシエーターの厚み	反応物の重量および密度	窒素の圧力および流速	酸素量 (重量%)	変換率 (%)
11	Al 99 重量% + NH <sub>4</sub> Cl 1 重量%	3 mm	500 g 0.6 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 60 l/分	0.67	99.4
12	Al 50 重量% + 窒化アルミニウム 50 重量%	5 mm	750 g 0.53 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 50 l/分	0.53	99.9

【0078】調製11に使用したアルミニウム粉末は、純度99重量%であり、そしてその酸素含有率は0.5

重量%であった。調製12に使用したアルミニウム粉末は、純度99.7重量%であり、そしてその酸素含有率

は0.1重量%であった。加熱についてのパワーは1200Wであった。発火時間は10～20秒であった。燃焼生成物の色は、黄色がかった褐色である。粉碎された生成物は、X線回折分析によって、窒化アルミニウムである。

【0079】実施例：

実施例1～4：粉末の粉碎および表面処理を、実施例において同時に行った。実施例において使用した窒化アルミニウム源、表面修飾剤および溶媒は、異なった。実施例において使用した窒化アルミニウム粉末は、2つの源から由来し、一方は商業的に入手可能な窒化アルミニウム粉末であり、そして他方は前述のように調製された窒化アルミニウム粉末である。上述のように調製された窒化アルミニウム粉末を、窒化アルミニウム粉末の直径D<sub>50</sub>が20μmとなるように粉碎した。商業的に入手可能な窒化アルミニウム粉末は、Advanced Refractory Technologies (ART) \*

表6：

実施例 #	窒化アルミニウム源	表面修飾剤 (重量%)	溶媒	pH 値 (25℃, 72時間加水分解後)
1	調製 4	ステアリン酸 (5 重量%)	アセトン	8.21
2	ART	天然ワックス (3.5 重量%)	エタノール	8.3
3	調製 6	o-クレゾールノボラックエポキシ (6 重量%)	メチルエチルケトン	8.2
4	ART	ステアリン酸 (5 重量%)	ベンゼン	8.1

【0082】実施例5～6：窒化アルミニウム粉末の表面処理を、溶液方法によって行った。実施例で使用された窒化アルミニウム粉末源、表面修飾剤および溶媒を、表7に示す。実施例で使用された窒化アルミニウム粉末源は、商業的に利用可能であるかまたは上述のように調製された。D<sub>50</sub>は、上述のように調製された窒化アルミニウム粉末について1.2μmであった。D<sub>50</sub>は、商業的に利用可能な窒化アルミニウム粉末（グレード#、A-100）について1.6μmであった。75gの窒化アルミニウム粉末ならびに表面修飾剤および溶媒から形※

表7：

実施例 #	窒化アルミニウム源	表面修飾剤	溶媒	pH (80℃, 20時間加水分解後)
5	調製 1	ステアリン酸ワックス (10%)	アセトン	7.8
6	ART	o-クレゾールノボラックエポキシ (10 重量%)	メチルエチルケトン	8.5

【0084】実施例7：調製3において合成した窒化アルミニウム粉末を、攪拌しながら、加水分解されたシランと混合し、乾燥させ、次いで更にビーカー中で3時間攪拌下に、樹脂、硬化剤および促進剤から形成された表面修飾剤溶液と混合し、懸濁液を形成した。懸濁液を吸引フィルターによって濾過し、処理された窒化アルミニ

\* (グレード# = A500-FX150) から得、そしてそのD<sub>50</sub>はまた20μmであった。

【0080】表6に示される窒化アルミニウム粉末ならびに表面修飾剤および溶媒から形成された170gの粉碎媒体を、攪拌されたボールミルへ添加した。ボールミルは、粉碎のためのミルボールとして1700gの酸化ジルコニウム（直径=1mm）を含んだ。粉碎を、40分間550rpmでボールミルによって行い、ペーストを形成した。ペーストを減圧下で蒸発させ、次いで乾燥させて、粉末状生成物を得、これを粒度分析器を使用して分析し、D<sub>50</sub>=1.2μmであることが示された。生成物の耐水性を、前述の加水分解試験によって測定した。実施例において使用した窒化アルミニウム源、表面修飾剤および溶媒、ならびに実施例において得られた生成物の耐水性を、表6に示す。

【0081】

【表6】

※成された溶液を、その中にマグネチックスターラーを有するビーカー中で3時間攪拌し、懸濁液を得た。懸濁液を、吸引フィルターによって濾過し、処理された窒化アルミニウム粉末を得、これを次いで真空下150℃で3時間乾燥させて、表面処理された窒化アルミニウム粉末生成物を得た。生成物の耐水性を、上述の加水分解分析によって測定した。結果を表7に示す。

【0083】

【表7】

ウム粉末を得、次いでこれを真空オーブン中180℃で3時間乾燥させ、処理された窒化アルミニウム粉末上にコーティングされた樹脂を硬化させた。実施例の結果を表8に示す。

【0085】

【表8】

表 8:

実施例 #	窒化アルミニウム源	表面修飾剤 (重量%)	溶媒	pH (80℃・20時間加水分解後)
7	調製 3	O-クレゾールノボラックエポキシ (4 重量%) + フェノールノボラック (2.1 重量%) + $\text{Ph}_3\text{P}$ (0.045 重量%)	アセトン	8.3

【0086】実施例 8: 処理された窒化アルミニウム粉末を真空オーブン中 80℃で 1 時間乾燥させたこと以外、実施例 7 の手順を繰り返し、処理された窒化アルミニウム粉末上にコーティングされた樹脂を部分的に硬化させた。処理された窒化アルミニウム粉末が他のポリマー材料と混合されてコンポジット材料を生成する場合、処理された窒化アルミニウム粉末は依然として未反応の官能性を有するので、それはポリマーとの結合を形成し得る。

【0087】実施例 9~10: 窒化アルミニウム粉末の表面処理を、粉末をシランコーティングでコーティングし、続いて溶液方法による処理によって行った。実施例に使用した窒化アルミニウム粉末は、商業的に利用可能な窒化アルミニウム粉末または上述のように生成した窒\*

\*化アルミニウム粉末であった。D<sub>50</sub>は、生成される場合の窒化アルミニウム粉末について 1.2 μm であった。D<sub>50</sub>は、商業的に利用可能な窒化アルミニウム粉末 (グレード: A-100) について 1.6 μm であった。耐水性処理の前に、窒化アルミニウム粉末が加水分解されたシランでコーティングされたこと以外、実施例 7 の手順を繰り返した。実施例の窒化アルミニウム源、硬化剤、コーティング方法、および耐水性を、表 9 に示す。結果は、耐水性は、窒化アルミニウム粉末が表面処理前にカップリング剤でコーティングされる場合に増加することを示す。

【0088】

【表 9】

表 9:

実施例 #	窒化アルミニウム源	カップリング剤 (重量%)	コーティング方法	pH (25℃, 72時間加水分解後)
9	調製 7	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (2 重量%)	直接添加	8.1
10	ART	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	溶液	8.03

【0089】実施例 11~13: 実施例における表面処理を、ミリング (milling) によって行った。実施例において使用された窒化アルミニウム粉末源は、商業的に利用可能であるかまたは上記のように調製された。D<sub>50</sub>は、上記で調製された窒化アルミニウム粉末について 7.2 μm であった。D<sub>50</sub>は、商業的に利用可能な窒化アルミニウム粉末 (グレード#: A500-FX50) について 10 μm であった。実施例において、100 g の窒化アルミニウム粉末を、ミキサー中 1 時間表面修飾※

※剤と混合して、混合物を形成した。混合物をローラータイプミル中 120℃でミルした。ミリングを、均質な混合物が得られるまで繰り返した。ミルからのシート生成物を、クラッシャーによって碎き、次いで粉砕機によって粉末へ粉砕した。実施例の窒化アルミニウム源、表面修飾剤、および耐水性を表 10 に示す。

【0090】

【表 10】

表 10:

実施例 #	窒化アルミニウム源	表面修飾剤 (重量%)	pH (80℃, 20時間加水分解後)
11	調製 9	ビスフェノール A エポキシ (6 重量%)	8.55
12	ART	ビスフェノール A エポキシ (5 重量%) + フタル酸無水物 (2 重量%) + $\text{Ph}_3\text{P}$ (0.4 重量%)	8.2
13	調製 10	O-クレゾールノボラックエポキシ (25 重量%)	8.34

【0091】実施例 14~15: 実施例 12 における手順を、窒化アルミニウム粉末を最初にカップリング剤の層でコーティングすることを除いて、繰り返した。実施例の窒化アルミニウム源、硬化剤、コーティング方法お★

★および耐水性を、表 11 に示す。

【0092】

【表 11】

表 11:

実施例 #	窒化アルミニウム源	カップリング剤 (重量%)	コーティング方法	pH (25℃, 72時間加水分解後)
14	調製 11	メルカプトトリメトキシシラン (0.5 重量%)	溶液	7.9
15	ART	アミノプロピルトリエトキシシラン (1.5 重量%)	直接添加	7.83

【0093】前述のように、耐水性および特定の粒度分布を有する窒化アルミニウム粉末を製造するための本発明の方法において、表面処理は、粉砕後または粉砕と同

時に行われ得る。表面処理が粉砕と同時にされる方法において、窒化アルミニウム粉末を湿式粉砕する (wet-grinding) 前に、同時に表面修飾剤および粉砕溶媒を粉

碎機に添加することが単に必要である。従って、本発明の方法は、操作において便利である。更に、粉碎の間、新たな窒化アルミニウム粒子が連続して生成される。表面修飾剤は、表面修飾剤と窒化アルミニウム粉末との間の化学結合を介して、窒化アルミニウム粉末の表面をコーティングし、耐水性特性を達成する。更に、特定の粒子分布を有する窒化アルミニウム粉末が、粉碎の間に得られ得る。上述の先行技術と比較した場合、本発明は、長い処理時間、高価な装置、および処理プロセスを制御する困難性のような欠点を克服する。更に、米国特許第 10 5, 234, 712 と比較した場合、より低いコストに加えて、本発明は、高温酸化の要件、汚染および触媒回収における困難性のような欠点を克服する。

【0094】更に、粗窒化アルミニウム粉末が、耐火性容器 (refractory container) 中ではなく、アルミニウ

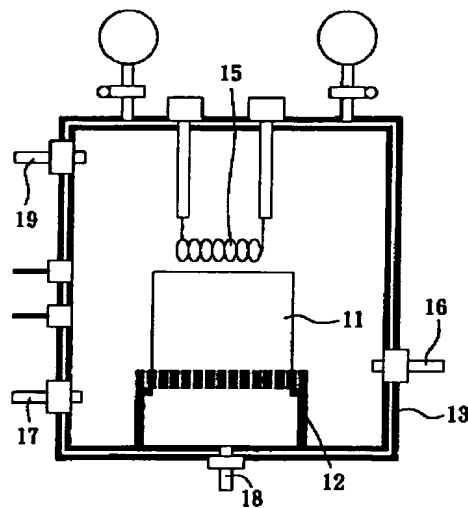
ム容器中で直接生成される。製造の間に反応物をペレットへ圧縮することが必要とされない。従って、粗窒化アルミニウム粉末を製造するための本発明において使用される方法は、比較的高い変換率、減少されたコストおよび減少された汚染のような利点を提供する。

【0095】本発明は、最も実用的および好ましい実施形態と考えられるものと関連して説明されたが、本発明は、開示された実施形態に限定されず、しかし最も広い解釈の精神および範囲内に含まれる種々のアレンジメントを網羅してこのような改変および等価のアレンジメント全てを包含するように意図されることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法に従って粗窒化アルミニウム粉末を生成するための装置を例示する概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 9/06  
C 0 8 L 101/00  
C 0 9 C 1/00  
1/28  
3/08  
3/10

C 0 8 K 9/06  
C 0 8 L 101/00  
C 0 9 C 1/00  
1/28  
3/08  
3/10

(72) 発明者 周 明龍  
台湾彰化縣和美鎮糖友三街86巷30号

(72) 発明者 謝 承佑  
台湾台中市進化北路63巷4弄18号

(72) 発明者 陳 惠軍  
台湾台北市大安区安居街108巷16号4樓

F ターム(参考) 4F070 AA44 AA46 AA47 AA53 AA59  
AA63 AC15 AC19 AC46 AC49  
AC52 AC55 AC66 BB02 DA47  
DA50 DA60 DC02 FA03 FA04  
FA14 FB06 FC05 FC09  
4J002 AE031 CC041 CD001 CF001  
CK021 CP031 DF016 EJ007  
EL137 EN007 EN008 ET018  
EU118 EW018 FB096  
4J037 AA17 AA25 CC03 CC22 CC23  
CC24 CC26 EE03 EE28 EE29

【外国語明細書】

1. Title of Invention

SURFACE TREATMENT METHOD FOR PREPARING WATER-RESISTANT ALUMINUM NITRIDE POWDER

2. Claims

1. A process for producing water-resistant aluminum nitride powder, comprising:

obtaining an aluminum nitride powder; and

treating the aluminum nitride powder with a surface modifier by:

(a) simultaneously grinding and mixing the aluminum nitride powder with the surface modifier, or

(b) grinding the aluminum nitride powder and subsequently mixing the same with the surface modifier.

2. The process as claimed in Claim 1, wherein, in step (a), the aluminum nitride powder is simultaneously ground and mixed with the surface modifier in a ball mill which includes a grinding medium.

3. The process as claimed in Claim 2, wherein, in step (b), the aluminum nitride powder is mixed with the surface modifier in an extruder or a roll mill, following by the grinding of the product exiting from the extruder or the roll mill.

4. The process as claimed in Claim 1, wherein the surface modifier includes at least one compound selected from the group consisting of a fatty acid of high carbon number, a wax, and resin.



5. The process as claimed in Claim 4, wherein said fatty acid of high carbon number is selected from the group consisting of stearic acid and oleic acid, said wax is selected from the group consisting of stearic acid wax and natural wax, and said resin is selected from the group consisting of epoxy resin, polyurethane resin, silicone resin, polyester resin, and phenolic resin.
6. The process as claimed in Claim 4, wherein the surface modifier further includes a solvent selected from the group consisting of methyl ethyl ketone, acetone, ethanol, ether, isopropanol, benzene, dimethyl formamide, and N,N-dimethyl acetamide.
7. The process as claimed in Claim 6, further comprising the step of separating the aluminum nitride powder from the solvent, and drying the aluminum nitride powder after separation.
8. The process as claimed in Claim 2, wherein the grinding medium is made of a material selected from the group consisting of zirconium oxide, aluminum oxide, aluminum nitride, silicon nitride, and tungsten carbide.
9. The process as claimed in Claim 4, wherein the surface modifier includes a resin, and further includes a curing agent selected from the group consisting of amines, acid anhydrides, and phenols.
10. The process as claimed in Claim 4, wherein the surface modifier includes a resin, and further includes an accelerator selected from the group consisting of amines, imidazoles, organophosphines, ureas, Lewis acids, and a combination thereof.

11. The process as claimed in Claim 9, wherein the aluminum nitride powder is treated with a coupling agent before being mixed with the resin and the curing agent, the coupling agent being selected from the group consisting of vinyl triethoxy silane, amino propyl triethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxy silane (gamma-glycidoxypropyl trimethoxy silane), and mercapto trimethoxy silane.

12. The process as claimed in Claim 1, wherein the aluminum nitride powder is prepared via a combustion synthesis which comprises:

preparing an aluminum container;

placing a particulate aluminum into said aluminum container; and

heating said aluminum container and said particulate aluminum in a nitrogen atmosphere to proceed with a self-propagating combustion;

wherein said aluminum container undergoes a reaction with nitrogen.

13. The process as claimed in Claim 12, wherein said aluminum container has a container wall with a wall thickness of about 0.01-0.5mm.

14. The process as claimed in Claim 13, wherein said container wall is provided with perforations.

15. The process as claimed in Claim 14, wherein said perforations have a pore diameter of about 0.001-1.5mm.

16. The process as claimed in Claim 15, wherein the total area of the perforations is 1-50% of the total area of the container wall.

17. The process as claimed in Claim 12, wherein nitrogen is caused to p

pass through the aluminum container from a bottom end to a top end of the aluminum container.

18. The process as claimed in Claim 17, wherein an aluminum nitride powder is added to the aluminum container as a diluent, the diluent being placed between the particulate aluminum and said container wall of the aluminum container.

19. A process for producing an aluminum nitride powder via a combustion synthesis which comprises:

preparing an aluminum container;

placing a particulate aluminum into said aluminum container; and

heating said aluminum container and said particulate aluminum in a nitrogen atmosphere to proceed with a self-propagating combustion, wherein said aluminum container undergoes a reaction with nitrogen.

20. The process as claimed in Claim 19, wherein said aluminum container has a container wall with a wall thickness of about 0.01-0.5 mm.

### 3. Detailed Description of Invention

#### CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

This application claims priority of Taiwanese application No. 090117060, filed on July 12, 2001.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### 1. Field of the Invention

The present invention relates to a surface treatment method for aluminum nitride, more particularly to a surface treatment method for aluminum n

nitride to obtain an aluminum nitride powder having superior moisture resistance.

## 2. Description of the Related Art

Aluminum nitride is a material superior in properties, such as heat conductivity, electrical insulation, thermal expansion, heat shock resistance, and corrosion resistance. Therefore, aluminum nitride is broadly used in various fields, such as electronic substrates, packing materials for integrated circuits, heat dissipators for electronic devices, heat conductive pastes, high heat conductive composite materials, and containers for receiving and processing molten salts or metals. However, since aluminum nitride is very sensitive to moisture, it is liable to absorb moisture in the atmosphere to form hydroxyl groups on the surface thereof, which can corrode electronic devices. The oxygen content in aluminum nitride is also increased thereby, which would lower heat conductivity. Therefore, there is a need to provide a modified aluminum nitride powder having superior moisture resistance.

Conventional methods for manufacturing aluminum nitride powder include the gas phase reaction method, the organometal precursor method, the reduction-nitridation method, the direct nitridation method, and the combustion synthesis method. The combustion synthesis method is a method for synthesizing ceramic materials by self-propagation combustion reaction. The details thereof are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,460,794, 5,453,407, and 5,649,278.

The key to the synthesis of an aluminum nitride powder via the combustion synthesis method resides in: (1) how to provide sufficient nitrogen, (2) how to prevent aluminum powder from molten aggregation, and (3) how to

to achieve a complete reaction. If nitrogen gas is used as a nitrogen source for the combustion synthesis reaction, the pressure for the reaction should be more than 1,000 atm. However, such a high pressure will increase cost, complexity and safety risks for equipment and operators. If liquid nitrogen is used as the nitrogen source for the reaction, it will suffer from the same drawbacks as gaseous nitrogen. A nitrogen-containing solid compound is used as a nitrogen source for the combustion synthesis reaction in U.S. Patent No. 5,460,794 and U.S. Patent No. 5,453,407. Although it is not necessary to use high pressure for the nitrogen-containing solid compound, the nitrogen-containing solid compound should be a thermally decomposable compound so as to conduct the reaction by self-propagation combustion. Specific design in reaction steps is required for decomposing the solid nitrogen-containing source to produce nitrogen useful for the reaction with an aluminum powder.

The method disclosed in U.S. Patent No. 5,649,278 can prevent aluminum from molten aggregation, maintain flow of nitrogen, and obtain high conversion. However, limitations on the feed powder density will limit the selection of raw material. Furthermore, more than 30 wt% of inert diluent is required to homogeneously mix with aluminum and aluminum nitride. This will further increase cost and complexity, and lower productivity.

As described above, it is desirable to reduce the reactivity of aluminum nitride to moisture. The well-known methods for providing aluminum nitride with a moisture-proof effect include a solution coating method, a chemical surface treatment method, a surface oxidation treatment method, and a radio-frequency plasma chemical vapor deposition (CVD) method. Both the solution coating method and the radio-frequency plasma CVD apply a silica layer on the surface of aluminum nitride powder. There are two types

pes of chemical surface treatment methods. One is to coat the surface of the aluminum nitride with a stearic acid, and the other is to use oleic acid for the surface treatment. The surface oxidation treatment method is uses an oxide layer to block aluminum nitride powder from moisture. The solution coating method has drawbacks, such as difficulty in recovering hydrolysis catalysts, pollution problems, the requirement of high temperature oxidation process and high cost. Typically, there are two types of chemical surface treatment methods. One is the method described in Egashira et al. "Chemical Surface Treatments of Aluminum Nitride Powder Suppressing its Reactivity with Water," J. Mater. Sci. Lett., 10, Pages: 994-996 (1991). The other is the method described in Y.O. Li et al., "Surface Modification of Aluminum Nitride Powder," J. Mater. Sci. Lett., 15, pages 1758-1761 (1996). In the aforesaid two methods, the solvent needs to be washed out several times, and removal of the residual surface modifier is time-consuming. In addition, it is difficult to recover the solvent. The radio-frequency plasma chemical vapor deposition (CVD) method requires expensive equipment. The surface oxidation treatment method may have drawbacks, such as extreme increase in oxygen amount and difficulty to control.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

Therefore, the object of the present invention is to provide a simplified and inexpensive method for surface treating aluminum nitride so as to obtain a modified aluminum nitride having superior moisture resistance. The surface treatment method for aluminum nitride according to this invention comprises:  
obtaining an aluminum nitride powder; and

treating the aluminum nitride powder with a surface modifier by:

- (a) simultaneously grinding and mixing the aluminum nitride powder with the surface modifier, or
- (b) grinding the aluminum nitride powder and subsequently mixing the same with the surface modifier.

Other features and advantages of the present invention will become apparent in the following detailed description of the preferred embodiments with reference to the accompanying drawing.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THIS INVENTION

The aluminum nitride powder used in this invention is commercially available from Starck, Denka Apie, Advanced Refractory Technologies (ART), Tokyo Aluminum K.K., etc., or is produced by synthesizing in an aluminum container.

The method for producing aluminum nitride powder by synthesizing in an aluminum container comprises the following steps:

##### Step (a) Preparation of an aluminum container:

The wall of the container may be perforated or non-perforated. The size of the container is determined on the basis of the amount of the reactant. The shape of the container is not critical, provided that the reactant can be received therein. The container with cylindrical, elliptical or spherical shape is preferred. The container may be provided with one or two openings, or may be sealed after placing the reactant within the container. When the container with two openings is used, the container can be disposed on a support before the reactant is placed therein. The support can be perforated or non-perforated, and can be manufactured from a

material selected from following: graphite, AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , WC, etc.

Additionally, the aluminum container can be formed integrally, or can be made by a single layer or multiple layers of perforated or non-perforated aluminum foils. The wall thickness of the container is 0.01-0.5 mm, preferably 0.02-0.2 mm. The wall thickness is determined by the following conditions: (1) The aluminum container is provided with a mechanical strength sufficient for maintaining the shape of the container when the reactant is received therein; (2) When the combustion wave passes a certain section of the reactant, the wall of the aluminum container will undergo reaction and produce aluminum nitride powder. This enables nitrogen to react with the reactant in said section.

If the aluminum container is perforated, the diameter of the perforations ranges from 0.001 to 1.5 mm, preferably 0.02-1 mm. The perforation density (i.e. the ratio of the perforation area to the container wall area) is 1-50 %, preferably 5-30%. The conditions that determine the size and the density of the perforations are as follows: (1) A sufficient amount of nitrogen has to flow to the reactant for complete reaction; (2) the perforated container must have a mechanical strength sufficient to maintain the shape thereof when the reactant is received therein; and (3) the reactant is not exposed. In order to produce the aluminum nitride powder with a high conversion rate, the aluminum content in the aluminum container used in the invention is preferably more than 25 wt%. The higher the aluminum content of the aluminum container, the higher will be the purity of the aluminum nitride. Conversely, if the aluminum content of the aluminum container is lower, a composite material consisting of aluminum nitride, impurities and nitrogen containing compound will be formed.



Step (b) Addition of reactants to the container:

The reactants comprise an aluminum containing powder or a mixture of aluminum containing powder with at least one of a diluent, additives and aluminum foil. The aluminum containing powder is selected from pure aluminum powder, aluminum alloy, a mixed powder of pure aluminum powder with other elements, or flakes of aluminum or aluminum alloy. The amount of aluminum in the aluminum containing powder is preferably more than 25 wt%.

The higher the aluminum content, the higher will be the purity of the resulting aluminum nitride powder. The diluent is a powder having a high melting point but inert to reaction with the aluminum nitride powder. The inert diluent is selected from at least one of the following: AlN, BN, TiN, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC, WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, carbon powder, diamond powder, etc. If aluminum nitride is used as the diluent, the product is aluminum nitride. If the other materials are used as the diluent, the

product is a composite material consisting of aluminum nitride and the diluent. The amount of the diluent is 0-80 wt% (preferably 1-50 wt%) based on the total weight of the reactant.

The additive used in this invention is selected from any one of the following compounds, or combinations thereof:

- (i) ammonium halide, such as NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br or NH<sub>4</sub>I; and
- (ii) a compound which contains NH<sub>x</sub> or halogen and which is decomposable or gasified at a temperature lower than the melting point of aluminum (660°C). Examples of the compound include, but are not limited to, urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], NH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, ammonium carbonate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, HCOONH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HBr, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2HCl, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

The amount of the additive is 0-80 wt% (preferably 1-50 wt%) based on the

the weight of the reactant. The purpose for adding the diluent, the additive and the aluminum foil in step (b) is to reduce the molten aggregation of the aluminum powder, and to facilitate nitrogen flow into the reactant so as to proceed with the reaction.

The aluminum foil used in this invention is in a form of non-densified flakes. The size of the aluminum foil ranges from 0.1 to 2 mm. The thickness of the aluminum foil ranges from 0.01 to 0.2 mm, preferably from 0.02 to 0.1 mm. The amount of aluminum in the aluminum foil is preferably more than 25 wt%. The amount of the aluminum foil is 0-30 wt% (preferably 0.1-10 wt%) based on the weight of the reactants.

Step (c) Addition of aluminum nitride powder:

Aluminum nitride powder is placed between the reactant and the aluminum container, or a perforated aluminum tube is placed within the reactant.

The thickness of the layer of aluminum nitride powder is 2-20 mm, preferably 3-10 mm. The aperture diameter of the aluminum nitride powder is 0.1-10 mm, preferably 1-5 mm. If perforated aluminum tube is used in this invention, the perforated aluminum tube may be an integrally formed tube having a plurality of pores in the tube wall. Alternatively, the perforated aluminum tube may be made by first forming an aluminum tube and then perforating the tube. The perforated aluminum tube may be formed by winding a layer or multiple layers of aluminum foil. The perforations of the aluminum tube can be formed before or after the winding. The height of the perforated aluminum tube is determined on a basis of the height of the reactant powder. When the perforated aluminum tube is installed, the bottom of the aluminum tube is disposed on the bottom of the aluminum container, and the top end of the aluminum tube protrudes from the top surface of the reactant powder. When the perforated aluminum tube is used

d for producing aluminum nitride powder in this invention, the inside diameter of the aluminum tube ranges from 1 mm to half of the inside diameter of the aluminum container, preferably from 2 to 5 mm. The thickness of the aluminum tube wall is 0.01-0.5 mm, preferably 0.05-0.2 mm. The tube wall thickness is determined by the condition that, when the surrounding reactant powder presses the aluminum tube until the aluminum tube cannot ventilate, the reactant powder can be caused to combust completely so as to produce aluminum nitride. The diameter of the perforations in the tube wall is 0.001-1.5 mm, preferably 0.05-1 mm. The density of the perforations (the ratio of the total area of the perforations to the tube wall area) of the tube wall is 1-50% (preferably 5-30%). The number of the aluminum tubes used in the invention is not limited, provided that the total sectional area of the aluminum tube is 1-50% of the sectional area of the aluminum container.

The purpose of adding aluminum nitride powder is to further reduce the molten aggregation between the bottom of the aluminum container and the aluminum containing powder. The design of the perforated aluminum tube is to facilitate nitrogen flowing upward from the bottom toward the reactant.

Step (d) Adding the initiator:

The initiator is disposed on the reactant. The initiator is an aluminum powder or a mixture formed by at least one of the materials selected from the group consisting of:

- (i) the diluent used in step (b);
- (ii) the additive used in step (b);
- (iii) iodine; and
- (iv) a mixture capable of high exothermal reaction, e.g.,  $Ti+C$ ,  $Al+Fe_3O_4$

, Al+Fe, Ni+Al, etc.

The amount of the material selected from the aforesaid group is 0.01-100 wt% (preferably 0.05-60 wt%) based on the weight of the initiator. The amount of the initiator is selected so that the thickness of the initiator after disposal on the top surface of the reactant is 1-30 mm (preferably 2-20 mm). The purpose of adding the additive is to reduce the molten aggregation of aluminum powder on the top surface of the reactant, or to decrease the time for ignition, and to reduce the molten aggregation of aluminum containing powder.

Step (c) Forming a nitrogen atmosphere:

The aluminum container containing the reactant therein is disposed on a perforated bottom plate within a reactor made of ceramics of high melting point. The reactor is then purged with nitrogen through a pipe connected to the bottom of the reactor. The reactor is resistant to high pressure. The nitrogen pressure is regulated between 0.1 and 30 atms, preferably between 0.5 and 10 atms. The function of the perforated plate is to increase the rate of nitrogen entering into the reactor so as to increase the reaction rate.

Step (f) Combustion:

The aluminum powder is self-combusted via heating of a heating component disposed above the reactant and/or the initiator. The heating component is selected from tungsten filament, tungsten sheet, graphite, silicon carbide, barium silicide, chromel filament, and tantalum filament. Alternatively, the heating may be conducted via laser, infrared radiation or microwave. The top surface of the reactant should be heated to a temperature ranging from 700 to 1700°C so as to conduct the self-combustion of a

aluminum powder.

Step (g) Synthesizing aluminum nitride product:

The product from step (f) is cooled, and is then crushed to form a crude aluminum nitride powder.

The aluminum nitride powder so produced can be optionally washed with acid or heated at a temperature from 600 to 1400°C under a nitrogen atmosphere so as to remove the residual aluminum.

The surface of the aluminum nitride powder so produced is treated with any one of the following chemical treatment processes:

(A) grinding the crude aluminum nitride powder, a surface modifier and a solvent capable of solving the surface modifier in a mill so as to result in a paste, separating the treated aluminum nitride powder from the paste, and drying the treated aluminum nitride powder;

(B) grinding the aluminum nitride powder, mixing the ground aluminum nitride powder with a surface modifier and a solvent capable of solving the surface modifier by stirring so as to result in a suspension, separating the treated aluminum nitride powder from the suspension, and drying the treated aluminum nitride powder; and

(C) grinding the aluminum nitride powder, blending the ground aluminum nitride powder with a surface modifier in a blender so as to result in flakes, and further grinding the flakes.

The surface modifier useful in this invention includes hydrophobic groups and is selected from the following:

(a) fatty acids of high carbon number: for example, stearic acid, oleic acid, etc;

(b) waxes: stearic acid wax, natural wax, etc.; and

(c) resins: for example, epoxy resin, polyurethane resin, silicone resin, polyester resin, phenolic resin, etc.

If the aforesaid chemical treatment process (A) is used, the surface modifier can be selected from fatty acids of high carbon number, waxes or resins. If the aforesaid chemical treatment process (B) is used, the surface modifier can be selected from waxes or resins. If the aforesaid chemical treatment process (C) is used, resins are preferably used as the surface modifier. When resins are used for the surface modifier, a suitable amount of coupling agent can be added during the reaction so as to enhance the adhesivity of the surface of the aluminum nitride powder and to increase the interface strength between aluminum nitride powder and resins. In addition, a curing agent and an accelerator may be added to the resin-type surface modifier during the reaction so as to enhance the curing rate. Heating is also conducted during the blending step so as to partly cure the resin and to ensure that the aluminum nitride powder is coated with resin. The temperature for heating varies according to the surface modifier and curing agents. Generally, the heating temperature ranges from 80 to 200°C. For example, when o-cresol novolac epoxy resin is used as the surface modifier, phenol novolac is used as the curing agent, and  $\text{Ph}_3\text{P}$  is used as the accelerator, the heating temperature may range from 100 to 200°C, preferably from 120 to 180°C.

The solvent suitable for this invention is selected from methyl ethyl ketone, acetone, ethanol, ether, isopropanol, benzene, dimethyl formamide (DMF), or N,N-dimethyl acetamide (DMAC). The amount of the surface modifier varies according to the types of the solvent and the surface modifier. In the aforesaid chemical treatment process (A), the amount of the su

surface modifier is 2-50 wt% based on the total weight of the surface modifier and the solvent. In the aforesaid chemical treatment process (B), the amount of the surface modifier is 5-80 wt% based on the total weight of the surface modifier and the solvent.

The coupling agent useful in this invention is selected from vinyl triethoxy silane, amino propyl triethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxypopyl trimethoxy silane, or mercapto trimethoxy silane. The coupling agent (i.e., silane) is hydrolyzed to form a hydrolyzed coupling agent (i.e. silanetriol) by adding droplets of deionized water. The hydrolyzed coupling agent is then added into the aluminum nitride powder, and the aluminum nitride powder coated with the hydrolyzed coupling agent is blended with the surface modifier and the solvent. The coupling agent is applied via a direct adding method or a solution method. The amount of the coupling agent is 0.1-8.5 wt% relative to the aluminum nitride powder.

The curing agent useful in this invention is selected from amines, acid anhydrides, or phenols. The accelerator useful in this invention is selected from amines, imidazoles, organophosphines, ureas, Lewis acids, or combinations thereof. The amount of the curing agent varies according to the types of the curing agent and the surface modifier, and is preferably 30-60 wt%. The amount of the accelerator varies according to the types of the curing agents, and is generally 0.1-1 wt%.

The mill useful in this invention is selected from an agitation type ball mill or a planetary type ball mill. The mill ball is a ceramic selected from aluminum oxide, zirconium oxide, aluminum nitride, silicon nitride, or tungsten carbide. The blender is selected from a single-screw extruder, a twin-screw extruder, or a roller mill. The drying method useful

in this invention is selected from precipitate separation drying, spray drying, vacuum drying, freeze drying, or fluidized bed filtration drying. The aforesaid chemical treatment processes (A), (B) and (C) can be further classified into processes (A1)-(A4), (B1)-(B9) and (C1)-(C4), respectively, which are described in detail as follows:

(A1): Commercially available aluminum nitride powder, the surface modifier and the solvent capable of solving the surface modifier are mixed and agitated directly. Then, the treated aluminum nitride powder is separated from the liquid phase, and dried so as to obtain the aluminum nitride having superior moisture resistance.

(A2): The aluminum nitride powder is coated with a coupling agent useful in this invention, and the coated aluminum nitride powder is mixed and agitated with the solvent and the surface modifier. Then, the treated aluminum nitride powder is separated from the liquid phase, and subsequently dried so as to obtain the modified aluminum nitride having superior moisture resistance. As described above, the coupling agent may be added by the direct adding method or the solution method.

(A3): The aluminum nitride powder, the solvent, the resin used as the surface modifier, the curing agent, and the accelerator are mixed, heated and agitated. Then, the treated aluminum nitride powder is separated from the liquid phase and dried so as to obtain the modified aluminum nitride having superior moisture resistance.

(A4): Same as (A3) except that the aluminum nitride powder is coated with a hydrolyzed coupling agent in advance.



(C1): The aluminum nitride powder is mixed with the resin surface modifier. The resulting mixture is blended in a mill so as to obtain a plate-like substance, which is then ground in a grinder to obtain the modified aluminum nitride having superior moisture resistance.

(C2): Substantially identical to (C1), except that the aluminum nitride powder is coated with a hydrolyzed coupling agent before blending.

(C3): Substantially identical to (C1), except that the curing agent and the accelerator are added in the blender for blending with the mixture.

(C4): Substantially identical to (C2), except that the curing agent and the accelerator are added in the blender for blending with the mixture.

In processes (A1)-(A4), the grinding and anti-moisture treatments are conducted simultaneously, and the solvent is added during the grinding and anti-moisture treatments. Therefore, the treated aluminum nitride powder should be separated from the liquid phase, and then dried so as to obtain the inventive modified aluminum nitride having superior moisture resistance. Solvent is not used in processes (C1)-(C4). In the processes (C1)-(C4), aluminum nitride powder is blended with resin used as the surface modifier directly in a blender to form flakes, which are then ground.

In the aforesaid processes, since the grinding and anti-moisture treatments are accomplished in one step, the processes are simplified and the cost thereof is accordingly reduced. Furthermore, since bonding between the ground aluminum nitride powder and the surface modifier is formed before the aluminum nitride powder comes into contact with air or moisture, the modified aluminum nitride powder so produced has superior anti-moi

store properly.

Aluminum nitride powder produced by synthesizing in an aluminum container is used in the aforesaid chemical treatment process (B). The chemical treatment process (B) can be further classified into the following:

(B1): The process is substantially identical to process (A1) except that the aluminum nitride powder produced by synthesizing in an aluminum container is used. The aforesaid coarse-grain aluminum nitride powder, solvent and at least one surface modifier are mixed to form a mixture. The mixture is then ground and stirred in a grinder. The treated aluminum nitride powder is separated from the liquid phase, and then dried to produce the modified aluminum nitride powder having superior anti-moisture property.

(B2): The process is substantially identical to process (A1) except that the coarse-grain aluminum nitride powder produced by synthesizing in an aluminum container is used. The coarse-grain aluminum nitride powder is ground to have a specific particle size, and is then stirred with a solvent and a surface modifier, followed by separation and drying. The specific size of the aluminum nitride powder is determined depending on the subsequent processing. Any suitable grinding equipment known in the art can be used. The non-limiting examples of the grinding equipment include crusher, jaw crusher, chopper, ball mill and percussion grinder. The size of the ground aluminum nitride is generally 5-100  $\mu\text{m}$ .

(B3): The process is substantially identical to process (A2) except that the coarse-grain aluminum nitride powder produced by synthesizing in an aluminum container is used.

The surface modifier used in the aforesaid processes (B1)-(B3) is not specifically limited and can be selected from any one of fatty acids of high carbon number, waxes and resins.

(B4): The process is substantially identical to process (B2) except that the curing agent and the accelerator are added into the reactant and that the reactant components are mixed under heat and stirring.

(B5): The process is substantially identical to process (B3) except that the curing agent and the accelerator are added into the reactant and that the reactant components are mixed under heat and stirring.

(B6): The process is similar to process (C1) except that the coarse-grained aluminum nitride powder produced by synthesizing in an aluminum container is ground to have a specific particle size and is then mixed with a resin serving as the surface modifier.

(B7): The process is identical to process (B6) except that the ground aluminum nitride powder is coated with a layer of coupling agent, and is then blended with the surface modifier.

(B8): The process is identical to process (B6) except that the curing agent and the accelerator are added into the reactant.

(B9): The process is identical to process (B7) except that the curing agent and the accelerator are added into the reactant.

Preparations:

# Preparation of Crude Aluminum Nitride Powder by Synthesizing in an Aluminum Container

Aluminum foil sized 31.4cm x 16.2 cm x 0.05 cm was wound around a cylindrical mold that is 50 mm in diameter and 20 mm in length to form an aluminum container having two open ends.

Referring to Figure 1, the aluminum container 11 was disposed on a perforated plate 12 made of graphite. Aluminum nitride powder having an average particle diameter of 1 mm was placed at the bottom of the aluminum container 11 to heap up to a height of 10 mm. 700 g of aluminum powder (average particle diameter: 40  $\mu$ m) in flake shape was poured into the aluminum container. 25 g of the same aluminum powder was mixed with 25 g of aluminum nitride powder to form a mixture that serves as the initiator which was then disposed on top of the aluminum powder. The height of the initiator was 5 mm.

The aluminum container 11 together with the perforated plate 12 was disposed within a pressure-resistant vacuum reactor 13. The reactor 13 was regulated so that the distance between the top of the initiator and tungsten-filament 15 was 4 mm. The reactor 13 was sealed, and was then vacuumed by vacuum pump 16 to a pressure of 0.1 torr. The reactor 13 was purged with nitrogen via valve 17 to a nitrogen pressure of about 1 atm. The vacuuming and purging processes were repeated three times so that the nitrogen pressure within the reactor 13 was 3 atm. The power (not shown) was turned on, and the heating efficiency was controlled at 1200 W. Nitrogen valve 18 installed under the bottom of the reactor 13 was opened so that nitrogen flowed into the reactor 13 via valve 18, passed through the reactant and flowed out of the initiator. The self-combustion occurred

d after a heating period of about 60 seconds. The power was then turned off. Nitrogen was supplied continuously via valve 18, and the flow rate of nitrogen was controlled at 50 l/sec. The pressure within the reactor 13 was maintained at 3 atm. The reaction time was about 10 mins.

During the reaction, the heat generated from tungsten-filament 15 was transmitted from the top surface of initiator toward the bottom of the aluminum container 11, and nitrogen flowed into the reactant through the bottom of the aluminum container 11 and the peripheral wall of the reactor 13. When the combustion wave generated by the tungsten-filament 15 advanced through the reactant within the aluminum container 11, the desired aluminum nitride product was left behind. The aluminum nitride product was cooled for about 10 mins after the reaction was completed. A release valve 19 was opened so as to reduce the pressure within the reactor 13 to 1 atm. The reactor 13 was then opened, and the aluminum nitride product was taken out of the reactor 13.

The aluminum nitride product so produced was then ground using a planetary mill (rotation rate = 400 rpm, grinding time = 20 mins, the diameter of mill ball (zirconium oxide) = 5 mm) to obtain an aluminum nitride powder having a particle diameter less than 10  $\mu\text{m}$ .  $D_{50}$  (determined by particle size analyzer) of the ground aluminum nitride powder was 5  $\mu\text{m}$ . The ground aluminum nitride powder was analyzed by X-ray diffraction to show a strong characteristic peak of aluminum nitride. No characteristic peak of aluminum was observed. The conversion of the produced aluminum nitride powder was about 99.9%. The nitrogen content and the oxygen content were analyzed to be 33.2% and 0.8%, respectively. The surface area (determined by BET (Brunner-Emmett-Teller method) of the produced aluminum nitride powder was 2.3  $\text{m}^2/\text{g}$ .

500 g of the produced aluminum nitride powder and a stearic acid solution in acetone (molar ratio of stearic acid : acetone = 1:1) were stirred for 3 hours in a beaker having a magnetic stirrer therein to obtain a suspension. The suspension was filtered via suctioning to obtain a powdery body, which was then dried in a vacuum drier at 85°C so as to obtain the aluminum nitride powder product having anti-moisture property. The aluminum nitride powder product was placed in pure water at room temperature for 72 hours, and pH of the water was determined to be 8.52. If aluminum nitride powder without surface treatment is used for testing, pH of the water was found to be 10.06. An increased weight test was conducted for 50 hours in an environment having a temperature of 85°C and a relative humidity of 85%. The increase in weight was 0.65 wt%. The powdery product was viewed using a transmission electron microscope to show a coating thereon. Therefore, it is demonstrated that the aluminum nitride powder product has anti-moisture property.

Instead of being ground by a planetary grinder, the crude aluminum nitride product may be crushed by a crusher to obtain the aluminum nitride powder having a particle diameter of 300  $\mu\text{m}$ . Then, 500 g of the aluminum nitride powder so produced and 2.5 wt% of stearic acid solution in acetone were added into a stirred ball mill. The diameter of the mill ball is 5 mm. The weight of the Zirconium oxide mill ball was 1700 g. The grinding time was 40 mins. The grinding rate was 550 rpm. The aluminum nitride powder was filtered and dried as described above after grinding. The aforesaid analysis methods were conducted.  $D_{50}$  was 10  $\mu\text{m}$ . pH value was 8.2. The increased weight ratio of the powder was 0.6 wt%. A coating was formed on the powder. Therefore, it is demonstrated that the aluminum nitride powder product has anti-moisture property.

Preparations 1-3:

Pure aluminum powders were used in the preparations. The aluminum container, reactant and nitrogen pressure used in the preparations are shown in Table 1.

Table 1:

Prep.#	Aluminum container	Weight and density of reactant	Nitrogen pressure (atm)	Conversion (%)	Color
1	Perforated, dia. = 0.05-0.5 mm, perforation area = 30%	50 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	2	91	Gray, white
2	Perforated, dia. = 0.1-1 mm, perforation area = 30%	100 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	92	Gray, white
3	Non-perforated	100 g 0.92 g/cm <sup>3</sup>	5	80	Dark gray
4	Perforated, dia. = 0.1-1 mm, perforation area = 30%, perforated aluminum tube are disposed therein	200 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	98.2	Yellowish Orange
5	Perforated, dia. = 0.1-1 mm, perforation area = 30%, aluminum nitride powder layer of 3mm in thickness is disposed between reactant and aluminum container wall, perforated aluminum tube are disposed therein	200 g 0.55 g/cm <sup>3</sup>	3	99	Yellowish Oranges

The aluminum powder used in the preparations was in a form of flakes. Aperture D<sub>50</sub> was about 40  $\mu$ m. Thickness was 0.1  $\mu$ m. Purity was 99%. Oxygen amount was 0.5%. Aluminum container was formed in a cylindrical shape and provided with an opening. The container thickness was 0.0254 mm. The reactant was added into the aluminum container. Then, the aluminum container with the reactant therein was disposed within a high pressure-resistant vacuumed reactor, and was subsequently purged with nitrogen to th

e operating nitrogen pressure shown in Table 1. The top surface of the aluminum powder was heated by tungsten-filament till combustion. The heat-supplying power for the preparations was 1800 W. Ignition time was 60-100 sec. The reaction time was 3-6 min. The reaction time varies depending on the nitrogen pressure and/or the reactant density. The oxygen content of the product was 0.8-0.9 wt%. The combustion product was ground, and then analyzed by X-ray diffraction to show that the main component of the product is aluminum nitride.

#### Preparations 4 & 5:

Pure aluminum tube was used as the reactant. An aluminum nitride powder was disposed around the aluminum tube, or perforated aluminum tubes were disposed in the aluminum tube. The operating conditions of Preparations 4 and 5 were substantially identical to those of Preparation 2. In Preparation 4, seven perforated aluminum tubes were disposed in the reactant. Each of the perforated aluminum tubes was 0.025 mm in wall thickness, 5 mm in diameter, 0.05-1 mm in aperture diameter, and 50% in perforation area. The operating conditions of Preparation 5 were substantially identical to those of Preparation 4, except that a layer of aluminum nitride powder (thickness of 3mm) was disposed between the reactant and the bottom wall of the container. The aperture diameter of the layer of aluminum nitride powder was 0.5-3 mm. The ground product was analyzed by X-ray diffraction to show that the main component in the product is aluminum nitride.

#### Preparation 6:

Pure aluminum powder was used as the reactant, and nitrogen was supplied from the bottom of the aluminum container. The aluminum container, the reaction conditions and the conversion for the preparation are shown in



Table 2.

Table 2:

Prep.#	Aluminum container	Perforated plate	Weight and Density of reactant	The pressure and flow rate of nitrogen	Conversion (%)
6	Perforated, thickness: 0.06mm, Diameter: 10cm, Height: 14 cm	Inward recessed	800 g, 0.53 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 30 l/min	99.5

In this preparation, the power for heating was 2000 W. The ignition time was 60-100 sec. The reaction time was 10-15 mins. The color of the product after combustion was yellowish orange with a minor white at the periphery of the product. The product was analyzed by X-ray diffraction to show that the product is aluminum nitride powder. The oxygen content of the product was 0.7-0.8 wt%.

Preparations 7-8:

Pure aluminum powder added with a diluent was used as the reactant. The reactant, the operating conditions for the reaction, the properties of the product, and the conversion are shown in Table 3.

Table 3:

Prep.#	Reactant	Weight and Density of reactant	Pressure and flow rate of nitrogen	Color	Oxygen amount (%)	Conversion (%)
7	50wt% of Al+50wt% of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700g 0.85 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 80 l/min	White	19.1	99.2
8	70wt% of Al + 30wt% of aluminum nitride	400 g, 0.75 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 0 l/min	Yellowish white	0.9	98.7

The aluminum container used in Preparation 7 was non-perforated, and the thickness thereof was 0.05 mm. Nitrogen was supplied from the bottom of the container. The perforated plate used in Preparation 7 was the same

as that used in Preparation 6. The particle distribution of the diluent used in the preparation was as follows: aluminum nitride: 0.1-2 mm,  $Al_2O_3$ : 0.01-0.5 mm, SiC:  $D_{50} \sim 2 \mu m$ ,  $Si_3N_4$ :  $D_{50} \sim 3 \mu m$ . Heat supplying power is 1200 W. Ignition time was 20-40 sec. The higher the diluent amount, the shorter will be the ignition time. The related operating conditions and the result of the reaction are shown in Table 3. The ground product was analyzed by X-ray diffraction to show that the product is aluminum nitride. No characteristic peak of aluminum was detected.

In Preparation 8, a layer of aluminum nitride was disposed around the reactant, and perforated aluminum tubes were disposed in the reactant. The characteristics of the aluminum nitride layer and the perforated aluminum tube are the same as those in Preparation 5. The other operating conditions and the result are shown in Table 3. The ground product is shown to be aluminum nitride, and the color thereof is yellowish white. If neither the perforated aluminum tube nor the aluminum nitride layer is used in Preparation 8, the color of the product is gray white or light brown. The conversion of the product decreases (about 95%).

#### Preparations 9-10:

Pure aluminum powder added with additives is used as reactant. The other reactants and the operating conditions are shown in Table 4.

**Table 4:**

Prep.#	Reactant composition (wt%)	Weight and Density of reactant	Pressure and flow rate of nitrogen	Conversion (%)
9	99.5 wt% of aluminum + 0.5wt% of $NH_4Cl$	600 g. 0.63 g/cm <sup>3</sup>	2 atm 50 l/min	99.5
10	99.5 wt% of aluminum + 0.5wt% of $NH_4Cl$	500 g. 0.6 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 0 l/min	98.9

The operating conditions used in Preparation 9 were identical to those u

sed in Preparation 6. The operating conditions different from those used in Preparation 6 and the result of Preparation 9 are shown in Table 4. The power for heating was 1200 W. Ignition time was 10-20 sec. Reaction time was 5-10 min. The product after combustion is yellowish brown. The ground product was analyzed by X-ray diffraction to show that the product is aluminum nitride. No characteristic peak of aluminum was detected. The operating conditions used in Preparation 10 were substantially identical to those used in Preparation 4. The operating conditions for Preparation 10 different from those for Preparation 4 and the result of Preparation 10 are shown in Table 4. The morphology and the color of the product in Preparation 10 are identical to those in Preparation 9. When neither aluminum nitride layer nor perforated aluminum tube is used in Preparation 10, the product contains non-reacted aluminum via the X-ray diffraction analysis. The conversions are 96.2% and 95.0, respectively.

Preparations 11-12:

Pure aluminum powder was used as the reactant. Initiator was also used in the preparation. The other operating conditions and the result are shown in Table 5.

**Table 5:**

Prep.#	Initiator composition	Thickness of initiator	Weight and density of reactant	Pressure and flow rate of nitrogen	Oxygen amount (wt%)	Conversion (%)
11	99wt% of Al + 1wt% of $\text{NH}_4\text{Cl}$	3 mm	500 g 0.6 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 60 l/min	0.67	99.4
12	50wt% of Al + 50wt% of aluminum nitride	5 mm	750 g 0.53 g/cm <sup>3</sup>	3 atm 50 l/min	0.53	99.9

The aluminum powder used in Preparation 11 was 99 wt% in purity, and the oxygen content thereof was 0.5 wt%. The aluminum powder used in Prepara

tion 12 was 99.7 wt% in purity, and the oxygen content thereof was 0.1 wt%. The power for heating was 1200 W. Ignition time was 10-20 sec. The color of the combustion product is yellowish brown. The ground product is aluminum nitride via X-ray diffraction analysis.

Examples:

Examples 1-4:

Grinding and surface treatment of powder were conducted simultaneously in the examples. Aluminum nitride sources, surface modifiers and solvents used in the examples were different. The aluminum nitride powders used in the examples come from two sources, one being commercially available aluminum nitride powder, and the other being the aluminum nitride powder prepared as hereinbefore described. The aluminum nitride powder prepared as hereinbefore described was ground such that the diameter  $D_{50}$  of the aluminum nitride powder was 20  $\mu\text{m}$ . The commercially available aluminum nitride powder was obtained from Advanced Refractory Technologies (ART) (Grade # =A500-FX150), and the  $D_{50}$  thereof was also 20  $\mu\text{m}$ .

Aluminum nitride powder and 170 g of grinding medium formed of the surface modifier and the solvent shown in Table 6 were added to a stirred ball mill. The ball mill contained 1700 g of zirconium oxide (diameter = 1 mm) as mill balls for grinding. Grinding was conducted by the ball mill at 550 rpm for 40 min to form a paste. The paste was evaporated under reduced pressure, and then dried to obtain a powdery product, which was analyzed using a particle size analyzer to show  $D_{50} = 1.2 \mu\text{m}$ . The moisture resistance of the product was measured by the hydrolysis test described hereinbefore. The aluminum nitride source, the surface modifier and the solvent used in the examples and the moisture resistance of the products obtained in the examples are shown in Table 6:

Table 6:

Ex. #	Aluminum nitride source	Surface modifier (wt%)	Solvent	PH value (25°C. after 72 hour hydrolysis)
1	Prep. 4	Stearic acid (5 wt%)	Acetone	8.21
2	ART	Natural wax (3.5 wt%)	Ethanol	8.3
3	Prep. 6	O-cresol novolac epoxy (6 wt%)	Methyl ethyl ketone	8.2
4	ART	Stearic acid (5 wt%)	Benzene	8.1

Examples 5-6:

The surface treatment of aluminum nitride powder was conducted via a solution method. The aluminum nitride powder source, the surface modifier and the solvent used in the examples are shown in Table 7. The aluminum nitride powder sources used in the examples were either commercially available or prepared as described hereinbefore.  $D_{50}$  was 1.2  $\mu\text{m}$  for the aluminum nitride powder prepared as described hereinbefore.  $D_{50}$  was 1.6  $\mu\text{m}$  for the commercially available aluminum nitride powder (Grade #. A-100). 75 g of aluminum nitride powder and a solution formed of the surface modifier and the solvent were stirred in a beaker having a magnetic stirrer therein for 3 hours to obtain a suspension. The suspension was filtered by suction filter to obtain a treated aluminum nitride powder, which was then dried under vacuum at 150°C for 3 hours to obtain the surface treated aluminum nitride powder product. The moisture resistance of the product was measured by the hydrolysis analysis described hereinbefore. The result is shown in Table 7:

Table 7:

Ex. #	Aluminum Nitride Source	Surface Modifier	Solvent	pH (80°C. after 20 hour hydrolysis)
5	Prep. 1	Stearic acid wax (10%)	Acetone	7.8
6	ART	O-cresol novolac epoxy (10 wt%)	Methyl ethyl ketone	8.5

Example 7:

Aluminum nitride powder synthesized in Preparation 3 was mixed under stirring with hydrolyzed silane, dried, and then further mixed under stirring with a surface modifier solution formed of a resin, a curing agent and an accelerator in a beaker for 3 hours to form a suspension. The suspension was filtrated by suction filter to obtain a treated aluminum nitride powder, which was then dried in a vacuum oven at 180°C for 3 hours so as to cure the resin coated on the treated aluminum nitride powder. The result of the example is shown in Table 8.

Table 8:

Ex. #	Aluminum nitride source	Surface modifier (wt %)	Solvent	pH (80°C. after 20 hour hydrolysis)
7	Prep. 3	O-cresol novolac epoxy (4 wt%) + Phenol novolac (2.1 wt%) + Ph <sub>3</sub> P (0.045 wt%)	Acetone	8.3

Example 8:

The procedure in Example 7 was repeated except that the treated aluminum nitride powder was dried in a vacuum oven at 80°C for 1 hour so as to partially cure the resin coated on the treated aluminum nitride powder. When the treated aluminum nitride powder is mixed with other polymer material to produce a composite material, since the treated aluminum nitride powder still contains unreacted functionality, it can form a bonding with the polymer.

Examples 9-10:

The surface treatment of aluminum nitride powder was conducted by coating the powder with a silane coating, followed by a treatment via a solution method. The aluminum nitride powder used in the examples was either commercially available aluminum nitride powder or aluminum nitride powder produced as described hereinbefore.  $D_{50}$  was  $1.2 \mu\text{m}$  for the aluminum nitride powder as produced.  $D_{50}$  was  $1.6 \mu\text{m}$  for the commercially available aluminum nitride powder (Grade: A-100). The procedure in Example 7 was repeated except that the aluminum nitride powder was coated with hydrolyzed silane, before the moisture resistance treatment. The aluminum nitride sources, curing agents, coating methods, and the moisture resistance of the examples are shown in Table 9. The result shows that water-resistance increases when the aluminum nitride powder is coated with the coupling agent before the surface treatment.

**Table 9:**

Ex.#	Aluminum nitride source	Coupling agent (wt%)	Coating method	pH (25°C, after 72 hour hydrolysis)
9	Prep. 7	$\gamma$ -glycidioxypropyl trimethoxy silane (2 wt%)	Direct addition	8.1
10	ART	$\gamma$ -amino propyl triethoxy silane	Solution	8.03

Examples 11-13:

The surface treatment in the examples was conducted by milling. The aluminum nitride powder sources used in the examples were either commercially available or prepared as described above.  $D_{50}$  was  $7.2 \mu\text{m}$  for the aluminum nitride powder as prepared above.  $D_{50}$  was  $10 \mu\text{m}$  for the commercially available aluminum nitride powder (Grade #: A 500-FX50). In the examples, 100 g of aluminum nitride powder was mixed with the surface modifier in a mixer for 1 hour to form a mixture. The mixture was milled in a r

roller-type mill at 120°C. The milling was repeated till a homogeneous mixture was obtained. The sheet product from the mill was crushed by a crusher, and then ground into powder by a grinder. The aluminum nitride sources, the surface modifier, and the moisture resistance of the examples are shown in Table 10.

Table 10:

Ex.#	Aluminum nitride source	Surface modifier (wt%)	pH (80°C, after 20 hour hydrolysis)
11	Prep. 9	Bisphenol A epoxy (6 wt%)	8.55
12	AKI	Bisphenol A epoxy (5wt%) + phthalic anhydride (2 wt%) + PhP (0.4 wt%)	8.2
13	Prep. 10	O-cresol novolac epoxy (25 wt%)	8.34

Examples 14-15:

The procedure in Example 12 was repeated except that the aluminum nitride powder was first coated with a layer of coupling agent. The aluminum nitride source, curing agent, coating method and moisture resistance of the examples are shown in Table 11.

Table 11:

Ex.#	Aluminum nitride source	Coupling Agent (wt%)	Coating method	pH (25°C, after 72 hour hydrolysis)
14	Prep. 11	Mercapto-trimethoxy silane (0.5 wt%)	Solution	7.9
15	AKI	amino propyl triethoxy silane (1.5 wt%)	Direct Addition	7.83

In view of the aforesaid, in the inventive method for manufacturing aluminum nitride powder having a moisture resistance and a specific particle size distribution, the surface treatment can be conducted after grinding or simultaneously with grinding. In the method where the surface treatment is conducted simultaneously with grinding, it is merely necessary to simultaneously add the surface modifier and the grinding solvent into a grinder before wet-grinding the aluminum nitride powder. Therefore, the



The inventive method is convenient in operation. Furthermore, during grinding, fresh aluminum nitride particles are produced continuously. The surface modifier coats the surface of the aluminum nitride powder via chemical bonding between the surface modifier and the aluminum nitride powder so as to achieve the moisture resistance property. Additionally, the aluminum nitride powder having specific particle distribution can be obtained during the grinding. As compared to the prior art described above, the present invention overcomes the drawbacks such as long treatment time, expensive equipment, and difficulty to control the treatment process. Furthermore, as compared to U.S. Patent No. 5,234,712, in addition to lower costs, the present invention overcomes the drawbacks such as requirement of high temperature oxygenation, pollution and difficulty in catalyst recovery.

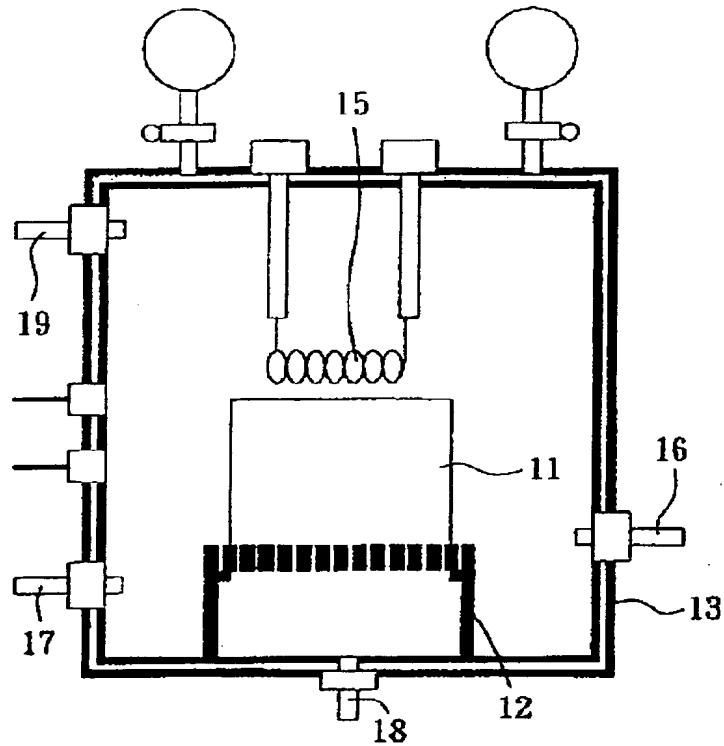
Additionally, the crude aluminum nitride powder is produced directly in an aluminum container, rather than in a refractory container. It is not required to press the reactant into pellets during manufacturing. Therefore, the method used in the invention for manufacturing the crude aluminum nitride powder provides the advantages such as relatively high conversion, reduced cost and reduced pollution.

While the present invention has been described in connection with what is considered the most practical and preferred embodiments, it is understood that this invention is not limited to the disclosed embodiments but is intended to cover various arrangements included within the spirit and scope of the broadest interpretation so as to encompass all such modifications and equivalent arrangements.

#### 4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a schematic view to illustrate the equipment to produce the crude aluminum nitride powder according to the process of this invention

【図1】



# 1. Abstract

A surface treatment method for aluminum nitride includes the steps of:  
obtaining an aluminum nitride powder; and  
treating the aluminum nitride powder with a surface modifier by:  
(a) simultaneously grinding and mixing the aluminum nitride powder with  
the surface modifier, or  
(b) grinding the aluminum nitride powder and subsequently mixing the sam  
e with the surface modifier.

## 2. Representative Drawing

Fig.1